This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Dr. F. Haber

Thermodynamik technischer Gasreaktionen

München und Berlin
Verlag von R. Oldenbourg

Verlag von R. Oldenbourg, München und Berlin.

Aus dem Staatlichen Hygienischen Institut in Hamburg.

Leitfaden

für die

Chemische Untersuchung von Abwasser

von

Dr. K. Farnsteiner, Dr. P. Buttenberg,

Dr. O. Korn,

Chemiker am Hygienischen Institut zu Hamburg.

Preis M. 3.—.

Chemische Kosmographie.

Vorlesungen

gehalten an der Kgl. Technischen Hochschule zu München

von Privatdozent **Dr. Emil Baur.**

221 Seiten. 8°. Mit 21 Abbildungen. Preis M. **4.50.**

Eine Erscheinung, wie das vorliegende Büchlein, kann man nur mit Freude begrüßen. Nachdem in der Chemie die fachliche Abgeschlossenheit durch die Einseitigkeit in der Entwicklung der organischen Chemie einen bedrohlichen Grad erreicht hatte, treten jetzt von allen Seiten die Gegenwirkungen auf, und die wissenschaftliche Chemie beschränkt sich in ihren Anwendungen nicht mehr darauf, die Wege aus dem Steinkohlenteer zu neuen Farben, zu Heilmitteln und Geruchstoffen zu zeigen, sondern sie nimmt auf das lebhafteste an allen den Arbeiten teil, in welchem chemische Vorgänge eine entscheidende oder helfende Rolle spielen.

Aus diesem Geiste heraus sind auch die hier vorliegenden Vorlesungen entstanden, an denen noch die besonders erfreuliche Seite hervorzuheben ist, daß sie an einer Technischen Hochschule gehalten worden sind, und daß sich an dieser Anstalt ein aufnahmebereiter Boden für sie gefunden hat. Sie behandeln zunächst die Ergebnisse der Spektralanalyse, bezüglich der Beschaffenheit der Himmelskörper, sodann die Vorgänge bei der Gesteinsbildung aus dem Schmelzflusse, die chemischen Eigentümlichkeiten des Meeres, die Bildung und Umwandlung der organischen Stoffe in geologischen Zeitaltern, die chemischen Voraussetzungen des Lebens und die Gesetze, welche hierbei in Betracht kommen; den Schluß bilden allgemeine Erörterungen des Lebensproblems an der Hand der Ansichten von Hering und Mach. Die Darstellungsweise ist lebhaft und auch nach der wissenschaftlichen Seite fast überall zu loben; jedenfalls erkennt man einen unzweifelhaften Eifer des Verfassers, sich die jüngsten Fortschritte der Wissenschaft zu eigen zu machen. **(Zeitschr. f. physik. Chemie.)**

Verlag von R. Oldenbourg, München und Berlin.

Zur Geschichte
der
aromatischen Diazoverbindungen.
Von
Dr. A. Eibner
Privatdozent an der Kgl. Technischen Hochschule München.
X und 267 Seiten. 8°. Preis M. 6.—.

Zinn, Gips und Stahl
vom physikalisch-chemischen Standpunkt.
Ein Vortrag
gehalten im
Berliner Bezirksverein deutscher Ingenieure
von
Prof. Dr. J. H. van 't Hoff,
Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Berlin.
Mit mehreren Textfiguren und zwei Tafeln. Preis M. 2.—.

Die Zymasegärung,
Untersuchungen über den Inhalt der Hefezellen und die biologische Seite des Gärungsproblems.

Aus dem hygienischen Institut der Kgl. Universität München und dem chem. Laboratorium der Kgl. landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin
von
Eduard Buchner (Berlin) **Hans Buchner** (München)
und
Martin Hahn (München).
Preis M. 12.—.

Gift of
Jim M. Ruys
Susan M. Hantman
Dr. Frank C. Ruys
Dr. Constance Ruys

STANFORD
UNIVERSITY
LIBRARIES

Thermodynamik technischer Gasreaktionen.

Sieben Vorlesungen

von

Dr. F. Haber,
a. o. Professor an der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.

Mit 19 Abbildungen.

München und **Berlin.**
Druck und Verlag von R. Oldenbourg.
1905.

Meiner lieben Frau

Clara Haber,

Dr. phil.

zum Dank für stille Mitarbeit

zugeeignet.

Vorwort.

Im Februar dieses Jahres habe ich die Thermodynamik der technischen Gasreaktionen an sieben Besprechungsabenden mit meinen jüngeren Mitarbeitern erörtert, denen sich einige befreundete Kollegen anschlossen. Die Kenntnis der chemischen und technischen Grundlagen durfte im wesentlichen vorausgesetzt werden. Die Sätze der mechanischen Wärmetheorie hingegen waren aus den Grundtatsachen heraus zu entwickeln.

Die Ausführungen, mit denen ich diese Besprechungen einleitete, sind hier abgedruckt. Fragen, die im Anschlufs an das Vorgetragene an mich gerichtet wurden, Schwierigkeiten, denen die Aufnahme mancher Gedanken begegnete, haben mich veranlafst, bei der Niederschrift mehr ins Breite zu gehen und den Stil des Vortrages mit dem der Abhandlung zu vertauschen.

Atomistische Theorien habe ich nicht benutzt; nicht aus Abneigung gegen diese Auffassungsweise, sondern auf Grund der Überzeugung, dafs die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Chemie um so durchsichtiger und einfacher wird, je mehr man sich auf die Betrachtung der Wärme- und Arbeitsleistungen sinnlich gegebener Massen beschränkt.

Für die Darstellung der theoretischen Grundlagen habe ich als Ausgangspunkt die Helmholtzsche Vorstellung gewählt, dafs die chemische Reaktion gleich den einfachen Änderungen der Formart eine latente Wärme besitzt. Die beiden Teile, in welche die Gesamtenergie beim chemischen Umsatz getrennt wird, heifsen in meiner Darstellung danach nicht wie gewöhnlich freie und gebundene Energie, sondern Reaktionsenergie und latente Wärme. Zu dieser formalen Abweichung haben mich verschiedene Gründe bestimmt. Zunächst läfst sich die latente Wärme unmittelbar sinnlich veranschaulichen, während die Vorstellung der gebundenen Energie eine Abstraktion erfordert. Sodann wird die gedankliche Verknüpfung der Gasreaktionen mit

den Dissoziations- und Verdampfungserscheinungen fester Stoffe, die theoretisch und praktisch in naher Beziehung stehen, durch Benutzung dieser Auffassung vereinfacht. Schliefslich gelangt man mit ihrer Hilfe gleich leicht zu dem Temperaturkoeffizienten der maximalen Arbeit, auf den van 't Hoff, Ostwald und Nernst die Einzelbetrachtungen gründen, wie zu der Entropievorstellung und damit zu der Planckschen Betrachtungsweise.

Der Einflufs der spez. Wärmen auf die Energie der Gasreaktionen ist im Anschlufs an Helmholtz und unmittelbar angeregt durch van 't Hoffs Ausführungen in der Festschrift zu Boltzmanns sechzigstem Geburtstag theoretisch ausführlich behandelt. Über die Wichtigkeit, welche die Berücksichtigung der spez. Wärmen gerade bei den Gasreaktionen besitzt, ist am Schlusse der vierten Vorlesung näheres gesagt. Die Bestimmungsmethoden dieser Gröfse und die numerischen Daten, die wir besitzen, sind ausführlich und an manchen Stellen sogar breit erörtert worden, um dem Leser eine Kritik der Auswahl zu ermöglichen, die unter den Zahlen getroffen worden ist. Denn vorerst ist unsere Kenntnis der spez. Wärmen so bestellt, dafs wir die brauchbaren Werte oft mit einem fachlichen Takte auf Grund einer Übersicht des Gebietes auswählen müssen, ohne im einzelnen Falle eindeutige Beweise für und wieder die voneinander abweichenden Ergebnisse verschiedener Forscher zu haben.

Das Buch ist nicht um der Theorie, sondern um der Technik willen geschrieben worden. Es soll dem Unterrichte und der experimentellen Forschung auf dem Gebiete der technischen Gasreaktionen dienen und die Behandlung ergänzen, welche diese Prozesse in den üblichen technologischen Werken erfahren. Es ist kein Handbuch und strebt nicht vollständige Darstellung des Materials, sondern Verdeutlichung der wichtigsten Fälle an. Wie weit es mir gelungen ist, diese Verdeutlichung zu erreichen, mufs ich dem Urteil der Fachgenossen anheimstellen.

Bei der Kontrolle der zahlreichen numerischen Rechnungen, welche das Buch enthält, haben mir die Herren Gottlob und Moser vielfach ihre wertvolle Hilfe geliehen. Sollten sich Ungenauigkeiten finden, so werde ich den Fachgenossen für freundlichen Hinweis dankbar sein.

Karlsruhe, 20. Mai 1905.

F. Haber.

Inhaltsverzeichnis.

I. Vorlesung.

Die latente Wärme der chemischen Umsetzung und ihre Beziehung zur Reaktionsenergie.

	Seite		Seite
Rechnungen von Jüptner v. Jonstorff	2	Bestimmung der Reaktionsenergie	11
Technisches Interesse der Gasreaktionen bei hoher Temperatur	3	Die latente Wärme der Reaktion	12
Das Gasgrundgesetz	4	Vergleich mit Formartänderungen	13
Die Gaskonstante in Liter-Atmosphären	5	Direkte Messung der latenten Wärme	15
Die Gaskonstante in absoluten Einheiten	5	Latente Wärme und Temperatur	17
Die Kalorie in absoluten Einheiten	5	Der Überströmungsversuch	17
Die Gaskonstante im Wärmemafs	6	Isotherme Gasexpansion	18
Gleichgewicht und Triebkraft der Reaktion	6	Die Arbeitsleistung A ist die gröfstmögliche	19
Reaktionsenergie u. Zusammensetzung	6	Allgemeingültigkeit des Ausdruckes 20)	20
Mafs der Reaktionsenergie	7	$\frac{dA}{dT}$ ist der partielle Differentialquotient von A nach T	22
Ausdruck der Zusammensetzung	7	Integration von Gleichung 21	22
Reaktionsenergie u. Temperatur	9	Eigenart der latenten Wärme	23
Reaktionsenergie u. Reaktionswärme	9	Unterschied der Grundsätze für latente Wärme und für Wärmeausnutzung	25
Messung der Reaktionswärmen bei Gasen	10	Bedingung isothermer Verwandlung von Wärme in Arbeit	25
Reaktionswärme und Abnahme der Gesamtenergie	11	Berthelots Prinzip und Helmholtz' Kritik desselben	25

II. Vorlesung.

Die Entropie und ihre Bedeutung bei den Gasreaktionen.

	Seite
Wärmetönung und Temperatur	27
Wärmekapazität, mittlere und wahre spez. Wärme	28
Wärmetönung bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen	30
Latente Wärme und Entropie	31
Entropieänderung bei nicht isothermen Verwandlungen	33
Entropieänderung bei nicht umkehrbar verlaufenden Vorgängen	33
Die Entropie eines einfachen Gases und die Entropie einer Gasmischung	34
Adiabatischer Vorgang	34
Nicht adiabatischer Vorgang	25
Wahl des Anfangszustandes	36
Entmischung von Gasen ohne Wärme- und Arbeitsaufwand	36
Die Entmischungsvorrichtung	37
Die Entropieänderung bei der Gasreaktion	38
Allgemeine Formulierung	39
Der Ausdruck von Helmholtz	40
Die thermodynamisch unbestimmte Konstante k	41
Benutzung von Berthelots Prinzip zur Bestimmung von k	41
Anderer Versuch zur Bestimmung von k	42
Die Beziehung der Konstante k zum Gradintervall der Temperatur	43
Das Gradintervall der Temperaturskala betrachtet für den Fall $\Sigma\nu'$ gleich Null	43
Einfluſs des Gradintervalls auf die Konstante k	44
Th. W. Richards Nachweis, daſs k bei galvanischen Elementen Null ist	45
Das chemodynamische und das Celsiussche Gradintervall	46
Möglichkeit, das Gradintervall experimentell zu bestimmen	47
Umbildung der Formeln für $\sigma_v = f(T)$	47
Annahme bezüglich der mittleren spez. Wärmen	48
Beziehung des Ausdrucks 22a zu Helmholtz' allgem. Formel	50
Nochmals der Einfluſs des Gradintervalls	50
Beziehung zu Le Chateliers Satz von den wahren spez. Wärmen	51
Einführung der Partialdrucke statt der Konzentrationen	52
Bedeutung von A bei Benutzung der Partialdrucke	53
Änderung der Formeln, wenn A anders definiert wird	54

III. Vorlesung.

Andere Ableitung der gewonnenen Beziehungen nebst Darlegung des Zusammenhangs mit Veränderungen fester Stoffe.

Die Vorstellung von van 't Hoff	55
Der Umweg durch den Gleichgewichtskasten als Mittel der Bestimmung von A	56
Die maximale Arbeit ist unabhängig vom Weg	56
Das Perpetuum mobile zweiter Art	57

	Seite
Die Reaktionsenergie, abgeleitet aus der Vorstellung von van 't Hoff	58
Die Verknüpfung mit Helmholtz' Ausdruck	59
Einführung des Kirchhoffschen Satzes	60
Partialdrucke an Stelle der Konzentrationen	60
Die thermodynamisch unbestimmt bleibende Konstante	62
Andere Art der Verknüpfung	62
Die Näherungsformeln	64
Die Näherung von van 't Hoff	64
Die in der theoretischen Physik gebräuchliche Näherung	66
Die zugrunde liegende Annahme von Buff und Clausius	66
Clausius' molekularmechanische Vorstellung	67
Historisches zu Formel 25a	68
Die gröbste Näherung	69
Die Mitwirkung fester Stoffe bei der Reaktion	70
Die Spaltung des kohlensauren Kalkes	71
Die Bedeutung der Dissoziationsgleichgewichte für die Gasreaktionen	72
Andere Beispiele	74
Analogie z. Verdampfungsvorgang	74
Die Konstante der Formel (28)	75
Die Dissoziation als Verdampfung betrachtet	76
Einführung des Kirchhoffschen Satzes b. Verdampfungsvorgang	77
Der Satz von den festen Reaktionen	79
Dissoziation und Verdampfung quantitativ verknüpft durch den Satz von den »festen« Reaktionen	80
Belege für (30)	82
Beziehung zu Troutons Regel	83

IV. Vorlesung.

Beispiele, bei denen die Reaktion ohne Änderung der Molekülzahl verläuft.

	Seite
Allgemeine Bemerkungen	84
Bedeutung hoher und niedriger Werte der Gleichgewichtskonstante	85
Wahl der Molekülzahlen	85
Klassifikation der betrachteten Fälle	86
Fall I: Stickoxydbildung	86
Wärmetönung und spezifische Wärmen	87
Beobachtungsdaten über die spez. Wärmen	88
Fall IIa: Salzsäurebildung	89
Chlorwasserstoffspaltung bei hoher Temperatur	92
Einfluſs der spez. Wärmen	93
Fall IIb: Bromwasserstoffbildung	94
Vernachlässigung des Unterschiedes der spez. Wärmen	96
Einfluſs der spez. Wärmen	96
Bromwasserstoffspaltung bei hoher Temperatur	97
Fall IIc: Jodwasserstoffbildung	97
Wärmetönung und spez. Wärmen	100
Eingreifen der Joddissoziation in der Jodwasserstoffspaltung	101
Fall III: Die Wassergasreaktion	103
Geschichte der Untersuchung der Wassergasreaktion	104

	Seite
Die spez. Wärmen der am Wassergasgleichgewicht teilnehmenden Gase	104
Die spez. Wärme des Wasserdampfes bei niederer Temperatur	105
Fliegners Einwände	105
Versuche von Lorenz	106
Rechnungen von Thiesen	108
Folgerungen für unsere Zwecke	108
Die spez. Wärme der Kohlensäure bei niederer Temperatur	109
Die spez. Wärmen bei hoher Temperatur	110
Das Hinausschiefsen der Explosion über das Gleichgewicht	111
Zusammenstellung der Werte der spez. Wärmen	115
Hoitsemas Betrachtungen über das Wassergasgleichgewicht	117
Luggins Betrachtungen über das Wassergasgleichgewicht	118
Kritik von Hoitsemas Betrachtungen	119
Versuche von Harries	121
Versuche von Boudouard	121
Versuche von Hahn	122
Hahns Ergebnisse b. 1205° u. 1405°	123
Einstellungsgeschwindigkeit des Wassergasgleichgewichts	124
Gasdurchlässigkeit von Quarz u. Porzellan	124
Zusammenfassung	125
Die thermodynamisch unbestimmte Konstante	126
Schlufsbetrachtung	128

V. Vorlesung.

Beispiele von Reaktionen, die unter Änderung der Molekülzahl verlaufen.

Vorbemerkung über die numerischen Konzentrationen	130
Übersicht der Beispiele	132
Stickstoffdioxyd und Stickstofftetroxyd	132
Gleichgewichtskonstante i. Falle der Stickstofftetroxydbildung	133
Dissoziationsgrad des Stickstofftetroxydes	134
Die thermodynamisch unbestimmte Konstante im Falle der Stickstofftetroxydbildung	135
Unterschied der spez. Wärmen i. Falle d. Stickstofftetroxydes	135
Analogien zum Falle des Stickstofftetroxydes	136
Die Stickstoffsauerstoffverbindungen im Zusammenhang betrachtet	137
Das Stickstoffdioxyd	138
Das Stickoxyd	138
Das Stickoxydul	138
Fall I: Die Kohlensäurebildung	139
Grundlagen unserer Kenntnisse	139
Devilles Versuch bei 1300° C	139
Devilles Versuch m. d. Flamme	140
Diskussion des Devilleschen Flammenversuches	141
Le Chateliers Auffassung des Devilleschen Versuches	142
Mallard und Le Chateliers Explosionsversuche	144
Die Beziehung von Explosionsdruck und Explosionstemperatur	144
Die Beziehung von Explosionsdruck und Dissoziationsgrad	145
Temperaturschätzung der Devilleschen Flamme auf Grund der Explosionsversuche	146

Seite

Die Annahmen über d. Dissoziation bei 3000° C. 147
Unsicherheiten der Le Chatelierschen Schätzung:
1. Die Erreichung des Gleichgewichtes ist nicht sicher 148
2. Die Höchsttemperatur ist nicht direkt vergleichbar . 149
3. Die Kühlwirkung des Wasserrohres ist schwer zu schätzen 149
Le Chateliers spätere Angaben über die spez. Wärmen . . . 150
Dichtemessungen an hocherhitzter Kohlensäure 151
Beobachtung von V. Meyer und Langer 151
Deutung des Ergebnisses von Victor Meyer und Langer. . 151
Nernsts Versuche 153
Le Chateliers Berechnung der Kohlensäuredissoziation. . . 153
Le Chateliers Rechenergebnis im Vergleich zur Beobachtung . 154
Beurteilung der Le Chatelierschen Rechnung 155
Betrachtung vom technischen Standpunkt 155
Betrachtung vom theoretischen Standpunkt 157
Fall II: Die Wasserbildung . . 158
Die Knallgaskette bei gewöhnlicher Temperatur 160
Genauigkeit des Wertes der Knallgaskette bei gewöhnlicher Temperatur 161
Die Knallgaskette bei hoher Temperatur 161
Fall III: Der Deaconsche Chlorprozefs 163
Versuche von Lunge u. Marmier 163
Gleichgewichtskonstante und Zersetzungsgrad beim Deaconprozefs. 164

Seite

Berechnungsweise der Versuche von Lunge und Marmier . . 165
Die Rolle der Reaktionsgeschwindigkeit beim Deaconprozefs 166
Die Veränderung des Katalysators bei den Versuchen . . 166
Die Ergebnisse von Lunge und Marmier bei 480° 167
Vergleich von Theorie und Beobachtung 168
Einflufs der Temperatur beim Deaconprozefs 168
Die Ergebnisse von Lunge und Marmier bei 430° C. 169
Aufklärung einiger Punkte in den Versuchsergebnissen . . 170
Werte oberhalb 480° C 170
Die chemische Stärke von Chlor und Sauerstoff 171
Wahl der vergleichbaren Bedingungen 172
Vergleich der Knallgas- und der Chlorknallgaskette unter vergleichbaren Bedingungen 173
Fall IV: Schwefelsäurekontaktverfahren 174
Die Formel der Reaktionsenergie 175
Bestimmungen der Gleichgewichtskonstante 176
Wärmetönung nach Bodländer und Köppen 177
Bodensteins Untersuchung . . 178
Die Ausbeute 179
Die Ausbeute als Funktion der Zusammensetzung des Röstgases 180
Folgerungen aus der Ausbeuteformel 181
Ausbeutemaximum im praktischen Falle 182
Clemens Winklers Anteil am Schwefeltrioxydprozefs . . . 182

	Seite
Andere Katalysatoren	183
Eisenoxyd als Kontaktstoff	184
Fall V: Ammoniakbildung	185
Bedingungen der Ammoniakbildung aus den Elementen	185
Mögliche Ausbeute an Ammoniak beim theoretischen Gemisch	187
Einfluſs von Stickstoffüberschuſs auf die Ausbeute	187
Einfluſs von Wasserstoffüberschuſs auf die Ausbeute	188
Bemerkung über die thermodynamisch unbestimmte Konstante	189
Reaktionsträgheit des Stickstoffs und technische Mög lichkeitender Ammoniakgewinnung	189

VI. Vorlesung.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme der Gase.

Erste Bestimmungen der spez. Wärme	191
Versuche von Lavoisier und Laplace	192
Gay-Lussacs Versuche	193
Apjohn u. Suermanns Versuche	194
Versuche von Delaroche und Bérard	194
Versuche von Delarive und Marcet	194
Regnaults Versuche	195
Regnaults Hilfsbestimmungen	197
Regnaults Versuchsweise bei ätzenden Gasen und bei Dämpfen	198
Wiedemanns Versuche	199
Der Vorteil d. Wiedemannschen Anordnung	200
Versuche von Holborn und Austin	202
Ergebnisse von Holborn und Austin	203
Holborn und Austins Werte für Kohlensäure	204
Einfluſs d. Druckes auf die spez. Wärme bei konst. Druck	205
Jolys Versuche	206
Indirekte Methoden: Explosionsversuche	207
Bunsens Versuche	207
Vervollkommnung des Bunsenschen Verfahrens	207
Indikatoren	207
Stoſsmessungen	208
Versuche von Berthelot und Vieille und von Mallard und Le Chatelier	208
Clerks Versuche	209
Langens Versuche	209
Das Zerquetschungsmanometer	210
Theorie des Zerquetschungsmanometers	211
Beispiele für die Theorie des Zerquetschungsmanometers	212
Das Verhältnis der spezifischen Wärmen	214
Verfahren nach Clément und Desormes	214
Die Schwierigkeit beim Verfahren von Clément und Desormes	215
Cazins Versuche	215
Röntgens Versuche	216
Maneuvriers Versuche	216
Lummer und Pringsheims Versuche	217
Versuche von Müller	218
Schallgeschwindigkeit i. Gasen	219
Dulongs Versuche	221
Kundts Verfahren	221

	Seite
Wüllners Versuche	222
Capstiks Versuche	222
Staubfiguren bei hoher Temperatur	223
Streckers Versuche	224
Akustische Methode d. Messung von $\varkappa$	224
Quinckes akustisches Thermometer	225
Stevens' Versuche	225
Kalähnes Versuche	226
Versuche von Low	227
Versuche von Thiesen u. Steinwehr	227

VII. Vorlesung.

Bestimmung von Gasgleichgewichten nebst theoretischen und technischen Betrachtungen über zugehörige Fragen.

	Seite
Physikalische Hilfsmittel zur Bestimmung von Gasgleichgewichten	228
Chemische Gleichgewichtsbestimmung	229
Lähmung von Gleichgewichten	229
Geschwindigkeit d. Gasreaktion	230
Geschwindigkeit der Jodwasserstoffbildung und des Jodwasserstoffzerfalls	231
Graphische Darstellung der Geschwindigkeitseinflüsse	231
Falsche Gleichgewichte und passive Widerstände	232
Rückkehr zur graphischen Darstellung der Geschwindigkeitsverhältnisse	233
Katalytische Einflüsse	234
Wesen der katalytischen Wirkung	235
Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System	235
Erfahrungen über die Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System	236
Anwendung auf die Verbrennung der Kohle	238
Noch eine Bemerkung über die Theorie der heterogenen Reaktionen	239
Der Temperaturkoeffizient der heterogenen Reaktion	239
Nernsts indirekte Bestimmung des Gleichgewichts	240
Bildungsgeschwindigkeit des Stickoxydes	240
Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxydes	240
Nachweis, dafs das Gleichgewicht erreicht ist	241
Gleichgewichtseinstellung von beiden Seiten bei ein und demselben Versuch	242
Indirekter Nachweis der Erreichung des Gleichgewichts	243
Prüfung, ob das Gleichgewicht im Abkühlungsgebiet sich verschoben hat	244
Nernsts Theorie der Gleichgewichtsverschiebung durch ein Temperaturgefälle	245
Mathematische Beziehungen zwischen Diffusionskonstante und Reaktionsgeschwindigkeit nach Nernst	246
Die Stickoxydbildung bei der Explosion stickstoffhaltigen Knallgases	248
Schlüsse aus den Explosionsergebnissen	249
Technische Stickoxyddarstellung	250

	Seite
Das mögliche Ausbringen an Salpetersäure für die Einheit der aufgewandten elektrischen Energie	250
Fall des heifsen Lichtbogens	250
Fall des kalten Lichtbogens	251
Vorteile der hohen Temperatur	252
Vorteile der tieferen Temperatur	252
Ältere Versuche, Stickoxyd im Flammenbogen zu bereiten	253
Versuche von Mc. Dougall und Howles	253
Die angebliche Massenwirkung des Sauerstoffs	254
Der Gehalt der Gase an Stickoxyd bei den Versuchen von Mc. Dougall und Howles	255
Einfluss d. Lichtbogenform nach Mc Dougall und Howles	255
Technische Anordnung von Bradley und Lovejoy	256
Technische Anordnung v. Birkeland und Eyde	257
Technisches Ergebnis theoretisch betrachtet	258
Rückkehr der Betrachtung zu Explosionsvorgängen	259
Temperaturmessung in extremen Gebieten	259
Ältere Versuche optischer Temperaturbestimmung	260
Bolometrische Erforschung der Strahlungsgesetze	260
Grundlage der Strahlungslehre: Kirchhoffs erste Überlegung	261
Temperaturstrahlung und Lumineszenz	261
Feste Körper	262
Flammen	262
Graue und farbige Strahler	263
Kleinheit des optisch wirksamen Wellenbezirks	263
Die zweite Überlegung von Kirchhoff	264
Die Verwirklichung des absolut schwarzen Körpers	264
Versuche von Lummer und Pringsheim	264
Ableitung d. Strahlungsgesetzes	265
Strahlungsenergie u. Temperatur	266
Maximalstrahlung und Verschiebungssatz von Wien	267
Blankes Platin als Minimalstrahler	267
Optische Temperaturbestimmg. auf Grund der Strahlungsgesetze	268
Wien-Plancksche Formel	268
Wanners Spektrophotometer	269
Anwendung des Wannerschen Instrumentes	270
Messung der Gesamthelligkeit	271
Gesamthelligkeit u. Temperatur	271
Versuche von Lummer und Kurlbaum	272
Beispiel der Anwendung der optischen Temperaturbestimmung	273
Betrachtung der Verhältnisse bei chemischen Gleichgewichtsbestimmungen	274
Messung an leuchtenden Flammen	274
Unsicherheit der Temperaturmessung an der leuchtenden Flamme	276
Messung nicht leuchtender Flammen	277
Thermoelektrische Temperaturmessung in Flammen	278
Bedingungen richtiger thermoelektrischer Messung an der Flamme	280
Einfluss der Erhitzungsdauer in der Flamme	281
Einfluss des inneren Widerstandes	281
Einfluss der Lage der Drähte	281

	Seite
Die Bunsenflamme	282
Beruhigung der Bunsenflamme	282
Das Flammeninnere	282
Die Lage des Innenkegels	283
Die Lage des Aufsenkegels	283
Die Temperatur des Innenkegels	283
Wärmeverluste des Innenkegels	284
Temperaturverteilung zwischen den Kegeln	285
Spaltung der Bunsenflamme	285
Untersuchung der Gase	288
Die Berechnung der Analysen: Wohls Vorschläge	288
Diskussion der Wohlschen Formeln	289
Rechtfertigung der Bunsenschen Formeln	289
Das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme	290
Grenzen der Gleichgewichtseinstellung und Stabilisierung in der Bunsenflamme	291
Numerische Ergebnisse	292
Der technische Wassergasprozefs theoretisch betrachtet	292
Die übliche Auffassung	293
Boudouards Versuche	293
Die Eigenart der Kohlewirkung	295
Überblick über technische Verhältnisse	295

I. Vorlesung.

Die latente Wärme der chemischen Umsetzung und ihre Beziehung zur Reaktionsenergie.

Meine Herren! Diese Vorträge sind bestimmt, Ihnen die Bedeutung der Wärmegrößen, insbesondere der Reaktionswärme und der spezifischen Wärmen für den Ablauf von Gasreaktionen bekannt zu machen. Die Thermochemie befaßt sich mit der Frage, wieviel Wärme bei einer gegebenen Gasumsetzung frei wird, wenn die Reaktion vollständig verläuft, aber sie läßt die Frage offen, ob sie vollständig verläuft oder bei einem Gleichgewichtszustande Halt macht. Alle einfachen Gasreaktionen sind in ihrem Ablauf durch Gleichgewichtszustände begrenzt und darum unvollständig. Oft, ja meist, wird diese Unvollständigkeit erst bei hohen Temperaturen merklich.[1]) Aber gerade die Erscheinungen bei hohen Temperaturen haben bei den Gasreaktionen besonderes Interesse. In dem Bereich niedriger Temperaturen sind die Reaktionen der Gase untereinander oft träge. Die Einflüsse der Reaktionsgeschwindigkeit, welche vom Standpunkte der Wärmetheorie aus nicht vorherzusehen sind, beherrschen dann den Vorgang. Je höher die Temperaturen werden, um so mehr treten sie zurück, und die theoretisch zugänglichen Gleichgewichtserscheinungen treten in den Vordergrund. Nur

[1]) Theoretisch kann man jede Reaktion als umkehrbar ansprechen. Die Umkehrbarkeit muß aber erfahrungsgemäß unter irgend welchen Bedingungen zu konstatieren sein, wenn die theoretische Betrachtung naturwissenschaftlich nützlich sein soll.

diese Gleichgewichtserscheinungen sollen uns hier beschäftigen.[1]) Ihr Zusammenhang mit den Massenwirkungen der Reaktionsteilnehmer ist oft erörtert worden. Der Einfluſs, den die spezifischen Wärmen der Stoffe üben, hat man hingegen nur ganz wenig verfolgt. Wohl hat ihn Le Chatelier[2]) in einer umfassenden Arbeit über die Dissoziationsverhältnisse schon vor langer Zeit in Formeln und Beispielen erläutert. Aber die allgemeine Beachtung, die er verdient, ist ihm nicht zuteil geworden. Die Folge ist, daſs unsere Tatsachenkenntnis gering und die verfügbaren Beispiele knapp an Zahl sind. Der Gegenstand besitzt aber eine so allgemeine Bedeutung, daſs es der Mühe verlohnt,

[1]) Dabei sind nur »echte« Gleichgewichte gemeint, die von beiden Seiten erreichbar sind. Von den nur einseitig erreichbaren »falschen« Gleichgewichten und ihrem Verhältnis zu passiven Widerständen und Reaktionsgeschwindigkeiten wird in der letzten Vorlesung die Rede sein.

Rechnungen von Jüptner v. Jonstorff.

[2]) Annales des Mines VIII 13 (1888) 157. Neuerdings hat Herr Jüptner v. Jonstorff ausführliche numerische Rechnungen über den Gegenstand angestellt, die indessen Bedenken erwecken. In der ersten bezüglichen Arbeit nämlich (Z. f. anorg. Chemie 39, 19 [1904]) verwechselt Herr v. Jüptner die Vorzeichen der spez. Wärmen und gelangt so zu falschen Formeln und Werten. In einer späteren Abhandlung (vgl. dazu Z. f. Elektrochemie X [1904] 711) berichtigt er die Vorzeichen, setzt aber neuerdings die spez. Wärmen bei konstantem Druck für jene bei konstantem Volumen (Z. f. anorg. Chemie 41 [1904] 236). Bei der Berechnung des Ammoniakgleichgewichtes sieht Herr v. Jüptner (l. c. 41, 1904) den Zustand nach vollständigem Reaktionsablaufe für jenen Gleichgewichtszustand an, bei dem die Konzentration aller am Umsatz teilnehmenden Stoffe gleich eins ist. Beim Stickoxydgleichgewicht verwechselt er die latente Wärme der chemischen Reaktion mit ihrer Wärmetönung. Andere Einwände ergeben sich daraus, daſs Herr v. Jüptner die Zahlen, welche er den numerischen Rechnungen zugrunde legt, nicht genauer geprüft, sondern als feststehend übernommen hat. Man vgl. z. B. seine Voraussetzungen über die spez. Wärme des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen mit den bei Kunz (Drude's Ann. d. Physik 14 (1904) 309) zusammengestellten Ergebnissen der Beobachtung. Schlieſslich ist zu bemerken, daſs die von Herrn v. Jüptner in einer eigenen kleinen Abhandlung (Z. f. anorg. Chemie 40, 65 [1904]) erläuterte Bedeutung gewisser Zahlen für die einzelnen Gasreaktionen auf einer miſsverständlichen Auffassung beruht. Die von Herrn v. Jüptner berechneten Zahlen hängen, von den Fehlern der Berechnungsart abgesehen, stark von den Näherungsausdrücken ab, durch welche der Zusammenhang der spez. Wärmen mit der Temperatur dargestellt wird.

sich genau mit ihm vertraut zu machen. Lediglich nämlich durch die Betrachtung des gemeinsamen Einflusses der Massenwirkungen und der spezifischen Wärmen gelangen wir zu der Möglichkeit, aus Beobachtungen bei einer Temperatur auf die Erscheinungen zu schliefsen, die bei einer tausend Grad höheren Temperatur und abweichender Gaszusammensetzung stattfinden werden. Ja, die Theorie gewährt uns die Aussicht, ohne Bestimmung der Massenwirkungseinflüsse lediglich aus den Wärmegröfsen alle Kenntnis von den Gleichgewichtserscheinungen bei Gasreaktionen abzuleiten, die bei hoher Temperatur geschehen. Zu diesem letzten Schritte fehlen uns indessen noch die befriedigenden Bestätigungen, weil unsere Kenntnis von den spezifischen Wärmen der Gase bisher unzureichend geblieben ist.

Technisches Interesse der Gasreaktionen bei hoher Temperatur.

Die Gasreaktionen bei hohen Temperaturen haben vielfach ein sehr grofses praktisches Interesse. Zunächst sind die Heizvorgänge, bei denen Kohlensäure und Wasserdampf entstehen, zu nennen. Kohlensäure und Wasserdampf zerfallen bei sehr hohen Temperaturen in freien Sauerstoff und Kohlenoxyd bzw. Wasserstoff. Die Abhängigkeit, in welcher die Kohlensäuredissoziation und die Wasserdampfspaltung von der Zusammensetzung des Gasgemisches und der Temperatur stehen, bildet eine erste wichtige Frage, deren Beantwortung durch die Anwendung der mechanischen Wärmelehre gefunden werden mufs. Die beiden Reaktionen:

$$2\,CO + O_2 \rightleftarrows 2\,CO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

und

$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

sind miteinander durch die Beziehung verknüpft:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

Ob diese sogenannte »Wassergasreaktion« bei gegebenen Gehalten der vier Stoffe im Gasgemisch und bei einer bekannten hohen Temperatur im einen oder im andern Sinne abläuft, läfst sich angeben, wenn man die Dissoziationsverhältnisse der in 1) und 2) dargestellten Vorgänge kennt. Derartige Dissoziationen besitzen weiterhin eine grofse anorganisch-technische Bedeutung. Die Reaktion

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

bildet bekanntlich die Grundlage der modernen Schwefelsäurebereitung. Die beiden Reaktionen

$$2\,HCl \rightleftarrows Cl_2 + H_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

und

$$2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2 + O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6)$$

liefern in gegenseitiger Verknüpfung den interessanten Chlorprozefs nach Deacon

$$2\,H_2O + 2\,Cl_2 \rightleftarrows 4\,HCl + O_2. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7)$$

Die Möglichkeit, Ammoniak aus den Elementen, Stickoxyd und damit weiterhin Salpetersäure und Nitrate aus der Luft zu gewinnen, wird durch die Beziehungen geregelt, welche die mechanische Wärmetheorie für die Reaktionen

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8)$$

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 9)$$

liefert.

Das Gasgrundgesetz.

Die thermodynamischen Grundbeziehungen, die wir betrachten wollen, sind ebenso der Anwendung auf Reaktionen fester und flüssiger Stoffe wie auf solche der Gase fähig. Sie werden in mannigfachen Formen namentlich für geschmolzene und gelöste Stoffe benutzt. Sie nehmen aber bei den gasförmigen Stoffen eine besonders einfache Gestalt an, weil bei diesen Druck, Volumen und Temperatur durch eine einfache Beziehung verknüpft sind, während bei den geschmolzenen und gelösten Stoffen gleich allgemeine Beziehungen dieser drei Gröfsen nicht bekannt sind. Bei den Gasen gilt (p = Druck, v = Volumen)

$$pv = RT. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 10)$$

Betrachten wir als Einheit der Masse das Mol, so liefert uns die Erfahrung die Tatsache, dafs beim Drucke einer Atmosphäre (d. h. 760 mm Hg am Meeresspiegel unter 45° geographischer Breite) diese Masseneinheit **22,412** l einnimmt, wenn die Temperatur 0° C beträgt. Die Gleichung 10) verlangt, dafs die Temperatur in Graden der absoluten Skala gerechnet wird. Der Nullpunkt dieser Skala wird allgemein zu — 273° C gesetzt. Er ist gleich dem reziproken Wert, welchen der thermische Ausdehnungskoeffizient $\left(\frac{1}{273}\right)$ der idealen Gase besitzt. Der Wert dieses Ausdehnungskoeffizienten ist bei den praktischen Gasen ein klein wenig verschieden. Durch eine genaue Berücksichtigung der kleinen Abweichungen, welche die praktischen Gase bei der Zusammendrückung und Ausdehnung von den idealen Gasen zeigen, läfst sich der thermische Ausdehnungskoeffizient des

idealen Gases finden[1]). Er beträgt $\frac{1}{273{,}09}$. Der absolute Nullpunkt liegt danach, genau betrachtet, nicht bei -273^0 C, sondern um $0{,}09^0$ tiefer[2]). Diese Abweichung ist für unsere weiteren Rechnungen ohne Belang, doch beachten wir sie hier, um den Wert R möglichst scharf zu bestimmen. Er ergibt sich zu

Die Gaskonstante in Liter-Atmosphären.

$$\frac{22{,}412 \cdot 1}{273{,}09} = 0{,}08207.$$

Dieser Wert von R ist in den Einheiten Liter × Atmosphären (Literatmosphären) ausgedrückt. Rechnen wir das Volumen in ccm und den Druck in Dynen pro qcm so wird

Die Gaskonstante in absoluten Einheiten.

$$R = \frac{22412 \cdot 76 \cdot 13{,}596 \cdot 980{,}6}{273{,}09} = 0{,}83155 \cdot 10^8 \text{ abs. Einheiten } \left(\frac{\text{erg}}{T}\right).$$

Hier ist 76 die Höhe der Quecksilbersäule, welche 1 Atm. Druck übt, in cm, 13,596 das Gewicht eines ccm Hg in Gramm, $76 \cdot 13{,}596$ also in Grammen das Gewicht einer Quecksilbersäule, welche den Druck einer Atmosphäre auf einen qcm übt. Da das Grammgewicht unter 45^0 Breite am Meeresspiegel 980,6 Dynen entspricht, so ist $76 \cdot 13{,}596 \cdot 980{,}6$ der Druck einer Atmosphäre auf die Flächeneinheit (1 qcm) in Dynen, also der Druck einer Atmosphäre auf den Stempel eines Zylinders von 1 qcm Querschnitt, in welchem sich 1 Mol (22412 ccm) Gas befindet, in absolutem Mafs.

Die Kalorie in absoluten Einheiten.

Für unsere Betrachtungen ist es am bequemsten, R im Wärmemafs (Gramm-Kalorien) zu messen. Zu dem Ende bedarf es der Kenntnis des Wertes der Grammkalorie in absoluten Einheiten.

Der Wert der Grammkalorie hängt von der Temperatur ab, für welche wir sie bestimmen. Am üblichsten ist es heute, dafür die Wärmemenge zu setzen, welche 1 g Wasser von 15^0 auf 16^0 C[3]) erwärmt. Die Wärmemenge, um 1 g Wasser von 0^0 auf 1^0 zu erhitzen, ist um 0,6 % gröfser. Diese etwas gröfsere »Nullpunktskalorie« wurde in älterer Zeit (bis etwa 1880) vorzugsweise

---

[1]) Wegen der Theorie siehe Mach, Prinzipien der Wärmelehre (1900) 2. Aufl. S. 309.

[2]) Siehe Daniel Berthelot, Z. f. Elektrochemie X (1904) 621 und Nernst, ebenda 629.

[3]) Oder genauer von $14^1/_2{}^0$ auf $15^1/_2{}^0$. Man vgl. Warburg's Referat über die Wärmeeinheit auf der Naturforscherversammlung in München (1899, Bericht über die Verhandlungen S. 62).

als Einheit genommen. An ihrer Statt führten dann Schuller und Wartha[1]) jene Wärmemenge als Einheit ein, welche 0,01 g Wasser von 0^0 auf 100^0 erwärmt. (Ostwald[2]) bezeichnet das Hundertfache dieser Gröfse mit K und nimmt es als Einheit). Diese »mittlere Kalorie« ist nahezu gleich der 15^0-Kalorie[3]). Das mechanische Wärmeäquivalent, bezogen auf die 15^0-Kalorie wird von der Mafseinheitenkommission der Deutschen Bunsengesellschaft zu $41{,}89 \cdot 10^6$ erg gesetzt[4]). Damit ergibt sich

Die Gaskonstante im Wärmemafs.

$$R = \frac{0{,}83155 \cdot 10^8}{41{,}89 \cdot 10^6} = 1{,}98507 \left(\frac{\text{g-cal.}}{T}\right).$$

Wir benutzen späterhin bei numerischen Rechnungen den abgekürzten Wert **1,98**, welcher dem genauen Werte von R sowohl bei Benutzung der 15^0-Kalorie, wie der Nullpunkts- und der mittleren Kalorie nahe liegt.

Gleichgewicht und Triebkraft der Reaktion.

Die Reaktionen 1) bis 9) verlaufen sämtlich bis zu Gleichgewichtszuständen. Das Kennzeichen des Gleichgewichtszustandes besteht darin, dafs die Reaktion weder im einen noch im andern Sinne freiwillig fortzuschreiten vermag. Die Triebkraft der chemischen Reaktion ist also im Gleichgewichtszustande gleich Null. Kennen wir die Zusammensetzung der Gasmasse im Gleichgewichtszustande für irgend eine Temperatur, so können wir zunächst die Triebkraft der Reaktion bei derselben Temperatur aber anderer Zusammensetzung der Gasmasse als den Abstand vom Gleichgewicht auffassen und, wie sich weiterhin ergeben wird, ausdrücken.

Es liegt zunächst nahe, als Reaktionsenergie den ganzen Betrag von Arbeit anzusprechen, den die Triebkraft der chemischen Reaktion bei dem Ablauf eines Umsatzes leisten kann. Für die theoretische Behandlung ist das indessen unzweckmäfsig.

Reaktionsenergie und Zusammensetzung.

Die Triebkraft der chemischen Reaktion ändert sich nämlich während des Umsatzes mit der fortschreitenden Veränderung in der Zusammensetzung der reagierenden Masse kontinuierlich.

---

[1]) Wied. Ann. 2 (1877) 365.

[2]) Lehrbuch d. allg. Chemie II_2 (Leipzig 1893) S. 72.

[3]) Nach Behn (Drudes Ann. 16 (1905) 653) ist die mittlere Kalorie um 0,3 ‰ kleiner, nach Dieterici (ebenda S. 593) um 2,0 ‰ gröfser als die 15^0-Kalorie. Andere Angaben macht Planck, Thermodynamik (Leipzig 1905) 2. Aufl. S. 31.

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie IX (1903) 686.

Je mehr wir uns dem Gleichgewichte nähern, bei dem die Reaktion ihr Ende erreicht, um so kleiner wird sie. Bezeichnen wir als Einheit des Umsatzquantums den Umsatz solcher Mengen, wie sie in den Gleichungen 1) bis 9) auftreten, also z. B. den Umsatz von einem Mol O_2 und zwei Molen H_2 zu zwei Molen H_2O, so ist die Reaktionsenergie in jedem Momente, in dem der unendlich kleine Bruchteil dx dieses Einheitsquantums der Umsatzmenge reagiert, gleich der Triebkraft A, multipliziert mit der Umsatzmenge dx. Die gesamte Umsatzenergie müfsten wir finden, indem wir mit Hilfe der Integralrechnung die Summe aller Werte $A \cdot dx$ bildeten, nachdem wir A als Funktion von x ausgedrückt hätten. Ein derartiger Ausdruck würde unübersichtlich und schwierig sein. Man denkt sich deshalb die Gasmasse lieber so grofs, dafs die Veränderung beim Umsatz des Einheitsquantums keine merkliche Änderung der Zusammensetzung und mithin keine merkliche Änderung der Triebkraft hervorruft. Man erhält dann für das Produkt aus der Triebkraft, multipliziert mit der Einheit der Umsatzmenge (id est 1 Mol), den Wert $A \cdot 1 = A$ und fafst dies als die Reaktionsenergie auf. Der Wert der Reaktionsenergie A kennzeichnet also nur eine einzige winzige Phase im Fortgange der Reaktion, bei welcher die Zusammensetzung konstant bleibt, aber er gibt uns Auskunft, wie weit wir von dem Ende der Reaktion, d. h. vom Gleichgewichte, entfernt sind, in welchem $A =$ Null ist, und damit gewährt er uns alle wesentliche Belehrung.

Mafs der Reaktionsenergie.

Die Reaktionsenergie A kann in jedem uns bequemen Energiemafse ausgedrückt werden. Wir werden sie im folgenden stets in Grammkalorien messen, indem wir nach Tunlichkeit die 15^0-Kalorie als Einheit der Wärmeenergie benutzen. Eine vollständige Einheitlichkeit des kalorischen Mafses ist nicht möglich. Die älteren Daten sind vielfach ohne nähere Definition der Kalorie ausgedrückt, und selbst die Möglichkeit einer sicheren Umrechnung ist durch die mitgeteilten Daten nicht immer gegeben. Die Geringfügigkeit des Unterschiedes von mittlerer, Nullpunkts- und 15^0-Kalorie macht diese Unsicherheit erträglich.

Ausdruck der Zusammensetzung.

Indem wir uns die Zusammensetzung der Gasmasse während der Reaktion unveränderlich denken, bleibt uns noch die Wahl, ob wir die Zusammensetzung durch die Anzahl der Mole in der Volumeneinheit (Liter), d. h. durch die Konzentrationen oder durch die Partialdrucke ausdrücken wollen. Diese Wahl ist in doppeltem Sinne von Belang.

Gehen wir nämlich von den Verhältnissen bei einer Temperatur zu solchen bei anderer Temperatur über, indem wir die Zusammensetzung gleich denken, so macht es einen Unterschied, ob wir die Zusammensetzung durch die Konzentrationen oder durch die Partialdrucke definiert haben. Im ersteren Falle bleiben die Konzentrationen und damit auch das Volumen der Gasmasse konstant, und folglich wird beim Erhitzen der Druck der Gasmasse gröfser. Im zweiten Falle bleiben hingegen die Partialdrucke und damit auch deren Summe, d. i. der Gesamtdruck, konstant, und die Erhitzung vermehrt dann das Volumen. Wir finden es einfacher, zunächst die Konzentrationen als mafsgebliche Gröfsen für die Zusammensetzung zu wählen und an den entwickelten Ausdrücken später jene kleinen Änderungen vorzunehmen, die notwendig sind, um die Ausdrücke mit Einsetzung der Partialdrucke benutzen zu können.

Aber es gibt noch einen zweiten Gesichtspunkt. Denken wir an Reaktionen wie die Wasserbildung oder die Ammoniakbildung aus den Elementen, bei denen eine Veränderung der Molekülzahl stattfindet, so wird auch bei Beschränkung der Betrachtung auf eine einzige Temperatur ein Unterschied sein, je nachdem wir konstantes Volumen oder konstanten Druck voraussetzen. Bezeichnen wir die Molekülzahlen mit ν', ν'', ν''' . . ., wobei wir die Molekülzahlen der verschwindenden Stoffe negativ rechnen, z. B.

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$
$$\nu' = -2 \quad \nu'' = -1 \quad \nu''' = +2$$
$$\text{und } \Sigma\nu' = -1$$
$$N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3$$
$$\nu' = -1 \quad \nu'' = -3 \quad \nu''' = +2$$
$$\text{und } \Sigma\nu' = -2$$

so wächst bei konstantem Druck das Volumen während der Reaktion um $(\Sigma\nu') \cdot v$ (v = ein Molekularvolumen).[1]) Damit ist eine Leistung äufserer Arbeit (gegen die Atmosphäre) verknüpft, welche beim äufseren Druck p den Wert $(\Sigma\nu')\,pv$ besitzt.[2]) Bei

[1]) In beiden Beispielen ist der Volumenzuwachs natürlich negativ.

[2]) In beiden Beispielen ist die Arbeitsleistung negativ. Die Gasmasse nimmt Arbeit auf.

konstantem Volumen fällt diese Arbeitsleistung weg. Wir werden später erkennen, dafs diese Arbeit in allen Fällen ohne Interesse ist und aus unseren Formeln stets herausfällt. Vorerst begnügen wir uns, ihre Berücksichtigung dadurch entbehrlich zu machen, dafs wir zur Definition der Zusammensetzung die Konzentrationen in Molen pro Liter verwenden und strenge daran festhalten, dafs bei allen betrachteten Veränderungen das Volumen konstant bleibt.[1])

Reaktionsenergie und Temperatur

Die Gleichgewichtslage ist abhängig von der Temperatur. Eine Gasmischung, die bei einer Temperatur im Gleichgewicht ist, wird es bei einer anderen Temperatur nicht sein. Die Gröfse A, welche den Abstand vom Gleichgewicht mifst, würde keinen bestimmten Sinn geben, wenn wir zuliefsen, dafs in der betrachteten Reaktionsphase, in welcher die Zusammensetzung der Gasmischung nicht merklich sich ändert, die Temperatur eine Verschiebung erfährt. Denken wir uns bei der Reaktion, z. B. der Wasserdampfbildung aus Knallgas, den Vorgang in unendlich viele winzige Stufen zerlegt, so wird mit der Zusammensetzung auch die Temperatur auf jeder Stufe konstant bleiben, weil eine unendlich kleine Umsatzmenge auch nur eine unendlich kleine Wärmemenge in Freiheit setzt, die die Temperatur der ganzen Gasmasse nicht um einen endlichen Wert ändert. Indem wir dann wieder die Gasmasse so grofs denken, dafs der Umsatz eines Mols an der Zusammensetzung nichts Merkliches ändert und deswegen der Wert dx gleich 1 genommen werden kann, schaffen wir zugleich Bedingungen, unter denen die Wärmeentwicklung, die den Umsatz eines Mols begleitet, verschwindend wird; denn die Reaktionswärme wird sich auf eine riesige Masse verteilen. Die Reaktionsenergie A gilt also für konstant bleibende Zusammensetzung und Temperatur der reagierenden Gasmasse.

Reaktionsenergie und Reaktionswärme.

Vergleichen wir die Bedingungen, unter denen die Reaktionsenergie A im eben erläuterten Sinne bestimmt werden soll, mit den aus der Thermochemie bekannten Bedingungen, unter denen die Reaktionswärme bestimmt wird, so tritt uns ein wichtiger Unterschied entgegen. Die Reaktionswärme ermitteln wir, indem wir dafür sorgen, dafs die Reaktionsteilnehmer zu Anfang und zu Ende des Umsatzes dieselbe oder doch annähernd dieselbe

[1]) Siehe Anmerkung 2 S. 16.

Temperatur haben.[1]) Ob die Reaktionsmasse während des Umsatzes vorübergehend auf eine höhere Temperatur kommt, ist unerheblich, da die erzeugte Wärmemenge nach elementaren Grundsätzen nur vom Anfangs- und Endzustande abhängt, und im Falle, dafs Anfangs- und Endtemperatur übereinstimmen, stets dieselbe ist, als wenn die Temperatur während der Reaktion dauernd konstant geblieben wäre. Die Reaktionswärme wird also ebenso wie die Reaktionsenergie für isothermen Reaktionsablauf bestimmt. Die Änderung der Mengenverhältnisse während der Reaktion aber wird bei der Bestimmung der Reaktionswärme zugelassen, während sie bei der Feststellung der Reaktionsenergie ausgeschlossen ist. Vom experimentellen Standpunkte betrachtet, würde die Messung der Reaktionswärme beim Umsatz einer winzigen kleinen Menge dx praktisch nicht durchführbar sein, weil sie zu klein ausfiele. Entscheidend dafür, dafs man die Änderung der Zusammensetzung bei ihr ganz beiseite setzt, ist aber die Erfahrung, dafs die Reaktionswärme insbesondere bei den Gasen mit der Zusammensetzung des reagierenden Gemenges sich nicht ändert. Die Reaktionsenergie der Knallgasverbrennung ändert sich, wenn wir das Knallgas mit Stickstoff verdünnen, die Reaktionswärme bleibt dieselbe.

Messung der Reaktionswärmen bei Gasen.

[1]) Die Kalorimetrie benutzt im allgemeinen zwei Prinzipien. Sie nimmt entweder die Reaktion in einem Gefäfse vor, das in einem grofsen Wärmereservoir, meist einem Wasserbehälter von bekannter Wärmekapazität sich befindet, und ermittelt die Temperaturzunahme, die praktisch niemals mehr als wenige Grade beträgt. Nach einer allgemeinen Erfahrung ist die Änderung der Reaktionswärme mit der Temperatur eine sehr langsame. Wenn also die Temperatur des Wasserbehälters etwa von 10° auf 20° C durch die Reaktion erhöht wird, so hat es keinen Anstand, anzunehmen, dafs der beobachtete Wert mit aller erwünschten Genauigkeit demjenigen gleich ist, der aufgetreten wäre, wenn das Kalorimeter eine tausendfach gröfsere Wärmekapazität besäfse und die Anfangs- und Endtemperatur darnach 14,995° bzw. 15,005° betragen hätte. Wir erhalten also aus der Messung die Reaktionswärme für den isothermen Ablauf des Vorganges bei 15°. Das zweite Prinzip, welches in dem Kalorimetor von Junkers (Bueb, Journal für Gasbel. u. Wasserversorgung, 1893 S. 81; Haber, ebenda 1897, S. 751) in einer für die technische Gaschemie sehr bequemen Form verwirklicht worden ist, besteht darin, dafs man durch strömen des Wasser unter Benutzung des Gegenstromprinzipes die Reaktionsprodukte genau auf die Temperatur der Ausgangsstoffe bringt und die von dem Wasser mitgenommene Wärmemenge ermittelt.

Reaktionswärme und Abnahme der Gesamtenergie

Denken wir uns eine Reaktion bei konstanter Temperatur und Zusammensetzung, bei der weder mechanische noch elektrische Arbeit irgendwelcher Art geleistet wird, so ist die auftretende Wärme das Mafs für die gesamte Energieänderung bei diesem Vorgang. Indem Wärme in Freiheit gesetzt wird, nimmt die Gesamtenergie der am Umsatz beteiligten Stoffe offenbar ab. Ist die Reaktionswärme, die wir im Kalorimeter ermitteln, unabhängig von der Zusammensetzung der Reaktionsmasse, so stellt sie ohne alle weiteren Korrekturen die Abnahme der Gesamtenergie dar. (Bei gelösten Massen mufs man diese Unabhängigkeit von Fall zu Fall prüfen. Es ist das leicht durchführbar, indem man jeden einzelnen der am Umsatz beteiligten Stoffe darauf prüft, ob er bei der Veränderung der Konzentration Wärme aufnimmt oder entbindet. Findet eine solche Wärmeänderung bei keinem Stoffe statt, so ist die Reaktionswärme von der Zusammensetzung unabhängig. Treten solche „Verdünnungswärmen" auf, so bleibt festzustellen, ob und wieweit sie sich etwa gegenseitig kompensieren. Bei den Gasen sind die „Verdünnungswärmen" winzig und für unsere Zwecke gleich Null zu rechnen.) Die Reaktionswärme, bezogen auf die früher beschriebene Einheit des Umsatzquantums, heifst in der Thermochemie die Wärmetönung der Reaktion. Für diese thermochemische Gröfse wollen wir von jetzt an das Zeichen Q verwenden. Für die Abnahme, welche die Gesamtenergie erleidet, wenn die Einheitsmenge bei konstanter Zusammensetzung sich umsetzt, wollen wir nach üblicher Nomenklatur das Zeichen U setzen. Die Verschiedenheit des Zeichens erinnert uns daran, dafs die Einsetzung von Q für U stets die Voraussetzung einschliefst, dafs die Änderung der prozentischen Zusammensetzung die Wärmetönung nicht beeinflufst.

Bestimmung der Reaktionsenergie.

Die Triebkraft der Reaktion ist in der synthetischen Chemie eine Gröfse, die gefühlsmäfsig auf Grund eines gewissen wissenschaftlichen Taktes abgewogen wird. Man spricht von stärkeren und schwächeren chemischen Agentien, ohne diese Stärke in greifbaren Einheiten zu messen.

Kräfte messen wir sonst allgemein in der Naturwissenschaft durch Gegenkräfte, die wir ihnen in den Weg stellen. Überall, wo wir die Gegenkraft gleichartig der zu messenden Kraft wählen können, ist diese Bestimmungsweise unserer Vorstellung ohne weiteres einleuchtend. Während wir aber mechanische Kräfte an der Wage durch Gewichte, elektrische mit der Wheat-

stoneschen Brücke durch elektrische Gegenkräfte leicht bestimmen können, fehlt uns die Möglichkeit, auf chemischem Gebiet die Triebkraft durch eine gleichartige Gegenkraft zu bestimmen. Wir müssen uns also ungleichartiger Gegenkräfte bedienen, deren Verknüpfung mit den chemischen Kräften nicht unmittelbar zutage liegt und deshalb der Vorstellung schwerer geläufig wird. Solche ungleichartige Gegenkräfte können mechanischer und elektrischer Art sein. Mechanische Gegenkräfte sind praktisch nur anwendbar, wenn die Reaktion unter Volumenänderung verläuft. Denn nur in diesem Falle wird sie durch äufsere Druckkräfte beeinflufst. Für Reaktionen, die bei konstantem Volumen geschehen, kommen solche mechanische Gegenkräfte praktisch also nicht in Frage. Elektrische Gegenkräfte sind bei manchen Gasreaktionen gut anwendbar. Die Bildung des Wasserdampfes aus Wasserstoff und Sauerstoff z. B., oder die des Salzsäuregases aus Chlor und Wasserstoff, können wir mit Hilfe verdünnter Schwefelsäure (da reines Wasser nicht leitet) bzw. starker wässeriger Salzsäure so vornehmen, dafs sie elektrische Energie liefern. Anordnungen dieser Art heifsen Gaselemente. Die elektrische Gegenkraft, die wir anwenden müssen, um die Kraft eines solchen Gaselementes gerade zu kompensieren, ist identisch mit der Triebkraft des im Gaselemente ablaufenden chemischen Vorganges. Bei den meisten Gasreaktionen aber ist dieser Weg ungangbar. Dann bleibt uns lediglich die Möglichkeit, auf chemischem Wege jene Zusammensetzung der Gasmasse zu finden, bei der die Reaktion stillsteht, gleichviel, ob wir sie vorwärts oder rückwärts laufen zu lassen versuchen. Wir erkennen dann, dafs bei dieser Zusammensetzung die Triebkraft Null ist und berechnen ihren Wert für andere Gaszusammensetzungen mit Hilfe oft geprüfter Gesetze, die wir weiterhin kennen lernen werden.

Die latente Wärme der Reaktion.

Ermitteln wir in der erläuterten Art einerseits die Reaktionsenergie andererseits die Abnahme der Gesamtenergie, so können die Beträge wohl durch einen Zufall gleich sein. Im allgemeinen aber sind beide Gröfsen verschieden. Am auffallendsten ist der Unterschied, wenn wir von den verschiedenen Phasen der Reaktion, die einander folgen, die letzte betrachten, bei der der Abstand vom Gleichgewicht und damit die Triebkraft verschwindend klein ist. Die Abnahme der Gesamtenergie U ist in dieser Phase so grofs wie in jeder früheren. Diese Abnahme aber vermag uns nur mehr Wärme zu liefern, während die Triebkraft

der Reaktion und mit ihr die Fähigkeit, elektrische Energie zu liefern, verschwunden ist. Wählen wir in dem zuvor gestreiften Elemente, welches Chlorgas und Wasserstoffgas zu Salzsäuregas vereinigt, die Konzentration des Chlors, des Wasserstoffs und des Salzsäuregases so, dafs dieses System sich unendlich nahe beim Gleichgewicht befindet, so ist die elektromotorische Kraft unendlich klein, während die Wärmetönung (für Bildung von 2 Molen HCl) nach wie vor den hohen Betrag von 44 000 Kalorien erreicht. Durch die Wahl der Konzentrationsverhältnisse haben wir es in der Hand, dem Unterschied der Reaktionsenergie A und der Reaktionswärme Q alle möglichen Werte zu geben. Dieser Unterschied ist ferner bei gegebenen Konzentrationsverhältnissen davon abhängig, welche Temperatur wir wählen. Der gröfste Arbeit leistende chemische Vorgang verknüpft sich also je nach den Verhältnissen der Konzentration und Temperatur mit dem Auftreten und Verschwinden bestimmter Beträge an fühlbarer Wärme. An diese Tatsache knüpft sich die gesamte Anwendung der Thermodynamik auf chemische Vorgänge. Die Entwicklung der Chemie hat es mit sich gebracht, dafs dieser Zusammenhang uns bei den gewöhnlichen chemischen Reaktionen nicht geläufig ist, während wir ihn bei den auf das nächste verwandten Erscheinungen der Formartänderung (Aggregatzustandsänderung) als völlig selbstverständlich betrachten. Wir sind immer geneigt, bei der chemischen Reaktion anzunehmen, dafs die Reaktionsenergie, die wir, wie erläutert, durch die Arbeitsfähigkeit des Vorganges messen, der Gesamtenergieänderung gleich ist, die wir im Calorimeter ermitteln, während wir bei den Formartänderungen das Gegenteil als selbstverständlich ansehen. Prinzipiell aber besteht zwischen beiden Gruppen von Vorgängen gar kein Unterschied.

Vergleich mit Formartänderungen.

Denken wir uns in einem Behälter, der mit einem beweglichen Stempel verschlossen ist, Wasser von der Temperatur 100° C, über welchem sich Wasserdampf befindet, während aufsen auf diesen Stempel der atmosphärische Druck wirkt, so besteht bekanntlich ein Gleichgewicht. Zunahme des Druckes bringt den Kolben zum Hinabsinken, indem der Wasserdampf sich kondensiert. Druckentlastung läfst ihn beliebig hoch steigen, indem sich Wasserdampf aus Wasser bildet, vorausgesetzt nur, dafs eine genügende Menge Wassers vorhanden ist. Im einen wie im andern Falle ist dabei angenommen, dafs durch Ableitung oder Zuleitung von Wärme dafür gesorgt wird, dafs die Tempe-

ratur von 100° C gewahrt bleibt. Kondensiert sich ein Mol Wasserdampf, so wird die aufserordentlich grofse Wärmemenge von 9650 g-cal. frei; bildet sich ein Mol Wasserdampf, so wird die gleiche Menge Wärme verbraucht. Der Umstand, dafs bei der Dampfbildung der Kolben gegen den atmosphärischen Druck verschoben und damit eine kleine Arbeit geleistet, bei der Kondensation umgekehrt eine kleine Arbeit von seiten der Atmosphäre aufgewendet wird, trägt zu den 9650 g-cal. wenig bei. Sehen wir von diesem kleinen Betrage ab, so entsprechen jene 9650 g-cal. vollkommen der arbeitsunfähigen Änderung der Gesamtenergie bei der im chemischen Gleichgewicht fortschreitend gedachten Reaktion. Dafs dort, wo die Formart sich ändert, bei konstanter Temperatur fühlbare Wärme je nach der Richtung des Vorganges auftritt oder verschwindet, drücken wir durch die allgemein geläufige Angabe aus, dafs Wärme beim Verdampfen latent wird, bei der Kondensation aus dem latenten Zustande wieder erscheint. In demselben Sinne können wir mit Helmholtz[1]) von einer latenten Wärme der chemischen Reaktion reden, indem wir den Unterschied zwischen der maximalen elektrischen oder mechanischen Arbeit A, die wir aus einer isotherm verlaufenden Reaktionsphase gewinnen können, in welcher die Gaszusammensetzung konstant gedacht ist, und der begleitenden Abnahme der Gesamtenergie U als die latente Wärme des Vorgangs bezeichnen. Die latente Wärme q der chemischen Reaktion ist also jener Betrag an fühlbarer Wärme, welcher auftritt oder verschwindet, wenn wir die chemische Veränderung in der vollkommensten Art zur Erzeugung mechanischer oder elektrischer Energie verwenden. Die Abnahme der Gesamtenergie U ist hingegen, wie in Erinnerung gebracht sei, gleich der Wärme, welche bei derselben Veränderung auftritt, falls jede Erzeugung mechanischer oder elektrischer Energie vermieden ist. Beide Gröfsen sind bei einem arbeitsunfähigen Umsatz gleich (Fall des chemischen Gleichgewichtes), und sonst um den Betrag der Reaktionsenergie (Arbeitsfähigkeit) A des Vorgangs verschieden. Dies liefert den Ausdruck:

$$A - U = -q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 11)$$

Hier bezeichnet uns $-q$ die verbrauchte »latent werdende«

[1]) Vorlesungen Bd. VI Theorie der Wärme (herausgegeben von Richarz) S. 286 (Leipzig 1903).

Wärme.[1]) Nach einer anderen, ebenfalls von Helmholtz herrührenden Ausdrucksweise bezeichnet man A als die Abnahme der freien, q als diejenige der gebundenen Energie.[2]) Wie die latente Wärme der Wasserbildung sich mit der Temperatur ändert, so ist auch die latente Wärme der chemischen Reaktion von der Reaktionstemperatur abhängig. Neu tritt gegenüber den Verhältnissen bei der Formartänderung nur der Umstand bei der chemischen Reaktion auf, dafs die latente Wärme auch von der Zusammensetzung des reagierenden Gemenges abhängt, wofür natürlich bei der einfachen Formartänderung eines einheitlichen Stoffes die Möglichkeit fehlt.

Direkte Messung der latenten Wärme.

Wir können diese latente Wärme der chemischen Reaktion der kalorimetrischen Messung in manchen Fällen direkt zugänglich machen. Läfst sich nämlich die Reaktion in einem galvanischen Elemente vollziehen, so können wir dieses in einem Kalorimeter unterbringen, Widerstände, die den erzeugten Strom in Wärme verwandeln, hingegen in einem zweiten. Mit Hilfe dicker, praktisch widerstandsfreier Drähte läfst sich eine Verbindung des Elementes mit den Widerständen herstellen, in der bei schwachem Strom keine merkliche Wärme aus elektrischer Energie entsteht. Arbeitet das Element, so finden wir im ersten Kalorimeter eine Wärmeänderung, welche (mit einer kleinen Korrektur für die aus Stromstärke und innerem Widerstand des Elementes leicht berechenbare „Stromwärme") die Gröfse q darstellt. Im zweiten Kalorimeter finden wir hingegen im kalorischen Mafse die Reaktionsenergie A. Bringen wir Element und Stromkreis statt in getrennte Kalorimeter in ein Kalorimeter, so ist die Wärmeerzeugung dieselbe, als wenn wir die Reaktion ohne elektrische Hilfsmittel im Kalorimeter vornehmen; sie hat also den Wert U bzw. Q. Versuche dieser Art sind tatsächlich durch Jahn[3]) erfolgreich ausgeführt worden.

---

[1]) Vom reagierenden System aufgenommene Arbeits- und Wärmebeträge werden als negativ, vom reagierenden System abgegebene Arbeits- und Wärmebeträge werden als positiv in diesen Vorlesungen behandelt. Nach 11) ist

$$A + q = U,$$

d. h. die Abnahme der Gesamtenergie U ist gleich der abgegebenen Arbeit A und der abgegebenen Wärme q.

[2]) Sitzungsberichte Berliner Akad. (1882) 1 S. 22 und Ostwalds Klassiker Nr. 124 (herausgegeben von Planck).

[3]) Grundr. d. Elektrochemie, Wien 1895 S. 180. Z. phys. Chem. 18, 399.

Doch wurden dabei nicht Gasreaktionen als Beispiele gewählt. Prinzipiell steht indessen nichts im Wege, diese Versuchsanordnung auch auf Gasreaktionen, z. B. auf die Bildung von Wasserdampf aus Wasserstoff und Sauerstoff, zu übertragen. Wir hätten dazu dem Groveschen Gaselement Sauerstoff und Wasserstoff an den Elektroden zuzuführen und anderseits Wasserdampf in dem Maſse (etwa durch einen trockenen Luftstrom, der über die Zellflüssigkeit geht) wegzunehmen, daſs das Element so viel Wasser durch Verdunstung verliert, wie es durch Vereinigung der Elementargase gewinnt. Das Ergebnis wäre eine isotherme Wasserdampfbildung unter Leistung elektrischer Energie, die im zweiten Kalorimeter in Wärme zurückverwandelt und als solche gemessen wird. Je vollkommener es dabei gelingt, Störungen (durch Polarisation der Elektroden) zu vermeiden, um so mehr wird die Klemmenspannung unserer Zelle ihrer elektromotorischen Kraft nahe kommen. Die elektromotorische Kraft aber ist gleich der Triebkraft der zugrunde liegenden chemischen Reaktion. Im Grenzfalle (bei polarisationsfreien Elektroden und verschwindendem inneren Widerstand unserer Zelle) wird die abgegebene elektrische Energie der Reaktionsenergie A gleich. Werden Sauerstoff und Wasserstoff mit gewöhnlichem atmosphärischen Druck verwandt, während die Temperatur 25° C. beträgt und die Wasserdampfspannung den dieser Temperatur entsprechenden Wert (über der als Elektrolyt dienenden verdünnten Schwefelsäure) besitzt, so ist A für Bildung von 1 Mol Wasserdampf gleich $+$ 52654 g-cal. nach Boses[1]) Feststellung. Die im ersten Kalorimeter beobachtete Wärmeänderung q beträgt dann $+$ 5346 cal. Die Summe $A + q$ d. i. 58000 g-cal. stellt die bekannte Bildungswärme von 1 Mol Wasserdampf dar.[2]) Bei Verwendung verdünnteren Wasserstoffs

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 38 (1901) 13.

[2]) Hier ist die Bildungswärme bei konstantem Druck gemeint, welche diejenige bei konstantem Volumen um $^1/_2 RT = {}^1/_2 \cdot 1{,}98 \cdot 298 = 295$ cal. übertrifft. Diese 295 cal. werden von der äuſseren Atmosphäre im ersten Kalorimeter geleistet. Sie ändern also q, aber sie lassen A völlig unberührt. Wir können also ebensogut die Summe $A + q$ als die Wärmetönung bei konstantem Volumen ansprechen, wenn wir von q die Gröſse von 295 cal. in Abzug bringen. Dies entspricht unserer früheren Feststellung, nach der für die Gröſse der Reaktionsenergie A, welche wir suchen, die Volumenänderung der Gasmasse bei der isothermen Reaktion ohne Belang ist. Das Nähere über die Wärmetönung bei konstantem Druck und Volumen wird in der zweiten Vorlesung mitgeteilt. (Siehe auch diese Vorlesung S. 8.)

oder Sauerstoffs und ebenso bei höherer Spannung des erzeugten Wasserdampfs (wie sie mit Anwendung eines wärmeren Elektrolyten verknüpft ist) sinkt A, während q steigt. Bei Anwendung der Elementargase unter hohem Druck oder bei kleinerer Wasserdampfspannung steigt A, während q abnimmt. Die Summe von $A + q$ aber ist stets gleich der Wärmetönung, welche durch diese Veränderungen nicht merklich beeinflufst wird.

Latente Wärme u. Temperatur.

Unsere Aufgabe besteht nun in der Ermittelung des Zusammenhangs der latenten Wärme q mit der Temperatur und Zusammensetzung einer reagierenden Gasmasse. Wir lösen zunächst die Aufgabe, den Zusammenhang mit der Temperatur zu finden und zwar in zwei Schritten.

Angesichts der Verknüpfung der latenten Wärme und der Arbeitsleistung, welche die Gleichung 11 ausspricht, suchen wir zunächst an einem möglichst einfachen Falle, in dem latente Wärme und Arbeitsleistung uns entgegentreten, die dort bestehende Verknüpfung mit der Temperatur und weisen dann zu zweit nach, dafs diese Verknüpfung in allen Fällen besteht, weil sie im Wesen von Wärme und Arbeit begründet ist.

Der Überströmungsversuch.

Den einfachsten Fall, in dem sich latente Wärme und Arbeit verknüpfen, bieten uns nicht etwa die Veränderungen der Formart, denn bei diesen haben die beiden Zustände verschiedene Gesamtenergie. Wir finden ihn vielmehr bei der einfachen Expansion eines Gases, bei welcher nach dem »Überströmungs«-Versuche[1]) von Gay-Lussac die Gesamtenergie keine Veränderung erfährt. Die Gesamtenergie eines Gases setzt sich aus seiner chemischen und aus seiner thermischen Energie zusammen. Von der chemischen Energie ist ohne weiteres klar, dafs sie so lange dieselbe bleibt, als das Gas sich chemisch nicht ändert. Von der thermischen Energie hat Gay-Lussac durch jenen grundlegenden Versuch bewiesen, dafs sie dieselbe bleibt, wenn wir das Volumen des Gases ändern, ohne ihm dabei äufsere Arbeit zuzumuten. Zu dem Ende verband er ein gasgefülltes (I) und ein gleich grofses evakuiertes (II) Gefäfs durch ein Hahnrohr. In beiden Gefäfsen war die Temperatur gleich. Öffnete er den Hahn, so strömte das Gas über. Dabei dehnte es sich im Behälter I aus und wurde kälter. Im Behälter II hingegen stieg die Temperatur, indem die ersten überströmenden Anteile von den nachfolgenden zusammengedrückt wurden. Nach dem Druck-

[1]) Mach, Prinzipien der Wärmelehre 2. Aufl. (1900) S. 198 u. S. 310.

ausgleich war die Gashälfte im ersten Behälter um ebensoviel unter der Anfangstemperatur, wie die Gashälfte im zweiten Gefäfs darüber. Die Mitteltemperatur der ganzen Gasmasse hatte also keinerlei Änderung erlitten, während eine solche hätte eintreten müssen, wenn bei der Ausdehnung die thermische Energie des Gases verändert und Wärme vom Gase verschluckt oder freigegeben worden wäre. Der Gay-Lussac sche Versuch[1]) ist von Joule und Thomson[2]) sehr verfeinert worden, indem sie komprimiertes Gas in konstantem Strome durch ein Stück Buchsbaumholz drückten, welches in einem wärmeundurchlässigen Rohr eingeklemmt war. Vor dem Holz war der Druck P, dahinter p. Das Gas expandierte also, indem es von höherem zu niederem Druck gelangte. Dabei wurde Arbeit oder Wärme nach aufsen nicht abgegeben, und die Temperatur des Gases mufste vor und hinter dem Holzpfropfen identisch sein, wenn die Gesamtenergie durch die Volumvergröfserung keine Änderung erfuhr. Das Ergebnis der Versuche lehrte, dafs die Änderungen der Temperatur zwar nicht ganz ausblieben, aber um so geringer waren, je mehr die benutzten Gase dem idealen Verhalten sich näherten. Beim idealen Gase gilt also die Unabhängigkeit der Gesamtenergie vom Volumen mit Strenge; bei praktischen Gasen existieren, namentlich bei niedrigen Temperaturen, kleine Abweichungen[3]); doch kommen dieselben für unsere Zwecke nicht in Betracht.

Isotherme Gasexpansion.

Lassen wir nun ein Gas unter Arbeitsleistung expandieren, indem wir die Temperatur dabei konstant halten, so finden wir, dafs Wärme latent wird. Angesichts der Konstanz der Gesamtenergie des Gases entnehmen wir dieser Beobachtung, dafs die latent werdende, d. h. verbrauchte Wärme, hier das Äquivalent der geleisteten Arbeit ist. Eine Verschiedenheit würde gleichbedeutend damit sein, dafs Energie entweder verschwände

[1]) Eine kritische Beleuchtung desselben und späterer Gay-Lussacscher Versuche über denselben Gegenstand findet man bei Regnault, Mémoires de l'académie 26 (1862), 11. Man vgl. die sechste Vorlesung.

[2]) Philosophical Transactions Royal Soc. London (1853) 357, (1854) 321; (1862) 579.

[3]) Diese Abweichungen haben in anderem Zusammenhang das gröfste Interesse. Einmal beruht auf ihnen Lindes schöne Methode der Luftverflüssigung, anderseits erlaubt erst ihre Kenntnis die genaue Festlegung des absoluten Nullpunkts, worauf im Eingang dieser Vorlesung hingewiesen wurde.

oder aus Nichts entstände und das Prinzip von der Konstanz der Energie durchbrochen würde. Nun können wir die Gröfse der geleisteten Arbeit leicht bestimmen. Dehnt sich ein Gas vom Drucke p um das unendlich kleine Volumen dv aus, so ist die geleistete unendlich kleine Arbeit

$$dA = p\,dv \quad \ldots\ldots\ldots \quad 12)$$

Ersetzen wir p mit Hilfe von 10) durch den Quotienten RT/v, so folgt

$$dA = \frac{RT\,dv}{v} = RT\,d\ln v \quad \ldots\ldots \quad 13)$$

Der Fortgang der isothermen Expansion, welcher die Arbeit liefert, stellt die Summe aller dieser unendlich kleinen Gröfsen $RT\,d\ln v$ dar. Beträgt das Anfangsvolumen v, das Endvolumen v', so können wir leicht mit Hilfe der Integralrechnung diese Summe bilden (ln bedeutet den Logarithmus naturalis):

$$A = RT\int_{v}^{v'} d\ln v = RT\ln\frac{v'}{v} \quad \ldots\ldots \quad 14)$$

Indem wir uns erinnern, dafs die geleistete Arbeit in diesem Falle mit der latent werdenden Wärme übereinstimmt, erhalten wir

$$A = RT\ln\frac{v'}{v} = -q \quad \ldots\ldots\ldots \quad 15)$$

Die Arbeitsleistung A ist die gröfstmögliche.

Diese wichtige Formel sagt keineswegs etwa aus, dafs beim isothermen Übergang eines Gasmoles vom kleineren Volumen v zum gröfseren v' stets die Arbeit A abgegeben werden mufs. Wir brauchen nur an den Gay-Lussacschen Überströmungsversuch zu denken, um zu sehen, dafs der Wert A gleich Null sein kann. Zwischen 0 und $RT\ln\frac{v'}{v}$ sind alle möglichen Werte der Arbeit denkbar und realisierbar. Der durch die Gleichung A gegebene Wert aber ist der Maximalwert. Versuchen wir umgekehrt, das Gas vom gröfseren Volumen v' isotherm auf v zurückzubringen, so werden wir, je nachdem wir gute oder schlechte Kompressionsapparate benutzen, weniger oder mehr Arbeit brauchen. Der Minimalwert dieser Arbeit aber ist hier wieder A. Die maximale Arbeitsleistung ist also diejenige, welche den »umkehrbar verlaufenden« Vorgang begleitet. Sie stellt den idealen Grenzfall der wirklichen Arbeitsleistung dar, den nur reibungslos laufende Kompressionsapparate verwirklichen können, wenn wir zugleich dafür sorgen, dafs Druck und Gegendruck während der Volumenänderung in jedem Momente keine endliche Verschiedenheit haben.

Denken wir uns denselben Prozefs bei einer unendlich wenig höheren Temperatur so ausgeführt, dafs das Anfangs- und Endvolumen dieselben Werte bewahren, so ist

$$A + dA = R(T + dT) ln \frac{v'}{v} = -(q + dq) \quad . \quad . \quad 16)$$

Durch Subtraktion (16 — 15) gewinnen wir einerseits

$$dA = R dT ln \frac{v'}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 17)$$

oder

$$\frac{dA}{dT} = R ln \frac{v'}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 18)$$

Anderseits entnehmen wir aus 15), indem wir durch T teilen,

$$-\frac{q}{T} = R ln \frac{v}{v'}.$$

Daraus folgt

$$-\frac{q}{T} = \frac{dA}{dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 19)$$

oder, anders ausgedrückt:

$$-q = T \frac{dA}{dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 20)$$

Die Gleichung 20) gibt uns einen Ausdruck für die latente Wärme, in welchem diese als das Produkt aus der absoluten Temperatur und dem »Temperaturkoeffizienten« $\frac{dA}{dT}$ erscheint. Dieser Temperaturkoeffizient stellt uns die Mehr-Arbeit (dA) dar, die wir gewinnen, wenn wir den betrachteten umkehrbar geführten Prozefs bei einer unendlich wenig höheren Temperatur vollziehen, geteilt durch den Temperaturunterschied dT.

Allgemeingültigkeit des Ausdruckes 20).

Es bleibt uns nun übrig, zu zeigen, dafs diese Beziehung nicht durch die Eigenschaften der Gase, sondern durch die von Wärme und Arbeit bedingt ist und für jede latente Wärme, sofern wir uns auf Vorgänge beschränken, welche die maximale Arbeit bei isothermem Ablauf verrichten, Gültigkeit besitzt. Zu dem Ende stellen wir den eben bei einem Gase durchgeführten Vorgang im Diagramm I dar. Wir nehmen an, dafs die mit senkrechten Strichen schraffierte Fläche die Arbeitsleistung darstellt, die wir gewinnen, wenn wir bei der Temperatur $T + dT$ das Gas-Mol, von dem Drucke $p + dp$ beginnend, expandieren lassen, bis das Volumen vom Werte v auf den Wert v' gelangt ist. Darauf denken wir uns durch Entziehung einer unendlich kleinen Wärmemenge die Temperatur um dT vermindert und nun durch

Aufwand der durch die schräg schraffierte Fläche versinnlichten Arbeit den Vorgang bei der Temperatur T rückgängig gemacht. Erwärmung um dT führt uns schliefslich zum Ausgangspunkt zurück. Die bei $T+dT$ aufgewandte Wärme gewinnen wir bei T zurück. Die unendlich kleinen Beträge der Erwärmungs- und Abkühlungswärme heben sich heraus, und als Ergebnis bleibt uns die Erzeugung der unendlich kleinen Arbeit dA, welche durch das allein von senkrechten Schraffen durchzogene schmale Band dargestellt wird, auf Kosten eines Absinkens der Wärme q um den Betrag dT. Nun denken wir weiter ganz denselben Prozefs nicht bei einem Gase, sondern bei einem beliebigen andern Gebilde ausgeführt, indem wir nur die Bedingung stellen, dafs

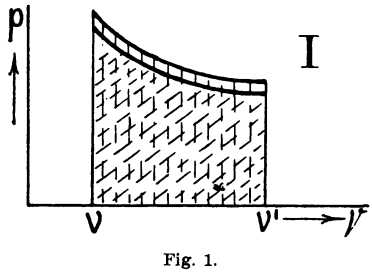

Fig. 1.

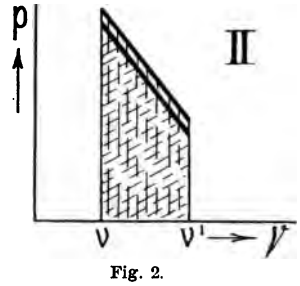

Fig. 2.

der Vorgang die maximale Arbeit leistet, und dafs die Wärme q dabei verbraucht (latent) wird. Dabei sind beliebige Änderungen der Gesamtenergie zugelassen. Auch braucht die geleistete Arbeit nicht allein mechanische zu sein, sondern kann auch elektrisch sein. Das Endergebnis ist auch hier, dafs alles zum Anfangszustand zurückkehrt, und dafs die Wärme q um den Betrag dT in der Temperatur absinkt. Würde dieser im zweiten Diagramm dargestellte Fall eine andere Arbeitsleistung ergeben, so würde es immer möglich sein, ein Perpetuum mobile zu konstruieren. Nehmen wir an, dafs die Arbeitsleistung im zweiten Falle gröfser als im ersten Falle wäre, so würden wir zunächst den Kreisprozefs bei dem zweiten Gebilde durchführen und die Arbeit dA gewinnen. Darauf würden wir ihn beim ersten Gebilde in umgekehrter Richtung wiederholen und damit die Wärmemenge q, welche zuvor um dT herabgesunken ist, wieder um dT heben. Das Ergebnis wäre, dafs uns eine gewisse Arbeitsmenge übrig bliebe, welche wir gewonnen hätten, ohne dafs die Temperatur oder irgend eine andere Zustandseigenschaft der beteiligten Stoffe sich in irgend einer Weise geändert hätte; wir hätten

also Arbeit aus nichts geschaffen. Daraus folgt, dafs die Beziehung 20) bei allen Gebilden gilt, sofern nur die Veränderung bei konstanter Temperatur und mit Leistung maximaler Arbeit erfolgt. Diese Einsicht erlaubt uns den Ausdruck 20) in unsere Grundgleichung 11) einzuführen und zu schreiben:

$$A - U = T\frac{dA}{dT} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 21)$$

$\frac{dA}{dT}$ ist der partielle Differentialquotient von A nach T.

Dieser Ausdruck kann noch eine kleine Abänderung der Schreibweise erfahren, welche dazu dient, uns daran zu erinnern, dafs die Erwärmung und Abkühlung um dT stets bei konstantem Volumen gedacht ist. Diese Voraussetzung ist bei seiner Ableitung gemacht worden und für die Sache wesentlich, weil sie bedingt, dafs bei der Abkühlung und Erwärmung um dT keine Arbeitsleistungen auftreten, welche die Wärme- und Arbeitsbilanz des Prozesses verschieben können. Man kann dies zur Geltung bringen, indem man für den Temperaturkoeffizienten die Schreibweise $\left(\frac{dA}{dT}\right)_v$ wählt, welche uns angibt, dafs A nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Volumen abhängt, dafs aber bei der Änderung der Temperatur um dT das Volumen dasselbe bleibt. $\frac{dA}{dT}$ stellt also den partiellen Differentialquotienten von A nach T dar. Wir können also schreiben

$$A - U = T\left(\frac{dA}{dT}\right)_v \quad \ldots\ldots\ldots \quad 21a)$$

Integration von Gleichung 21.

Für spätere Betrachtungen ist es nützlich, wenn wir den Ausdruck ein wenig umformen, indem wir die Glieder umstellen und zugleich mit $\frac{1}{T^2}$ multiplizieren:

$$\frac{1}{T}\frac{dA}{dT} - \frac{A}{T^2} = -\frac{U}{T^2}.$$

Nun ist aber nach einfachen Grundlagen der Differentialrechnung

$$\frac{d\left(\frac{A}{T}\right)}{dT} = \frac{1}{T}\cdot\frac{dA}{dT} - \frac{A}{T^2}.$$

Wir erhalten also

$$\frac{d\left(\frac{A}{T}\right)}{dT} = -\frac{U}{T^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 22)$$

Indem wir diesen Ausdruck integrieren, erhalten wir

$$\frac{A}{T} = f(v) - \int \frac{U}{T^2}\, dT \quad \ldots\ldots\ 23)$$

Hier erscheint bei der Integration statt der Konstanten, welche bei jeder Integration eines vollständigen Differentialquotienten auftritt, eine Funktion $f(v)$ der Variabeln (Volumen), welche bei der Bildung des Differentialquotienten konstant gesetzt war. Wir können weiter umformen in

$$A = T \cdot f(v) - T \int \frac{U}{T^2}\, dT \quad \ldots\ldots\ 24)$$

Ersetzen wir die Änderung der Gesamtenergie U durch die Wärmetönung Q, so folgt

$$A = T \cdot f(v) - T \int \frac{Q}{T^2}\, dT \quad \ldots\ldots\ 25)$$

Die Gröfse A ist damit lediglich auf Grund der Eigenschaften, welche die Wärme besitzt, in Abhängigkeit von der Wärmetönung, der Temperatur und den Volumengröfsen gebracht.

Der Ausdruck ist noch nicht ohne weiteres anwendbar, weil wir vorerst weder die darin auftretende Volumenfunktion $f(v)$, noch das Integral $\int \frac{Q}{T} dT$ näher kennen. Wir werden uns in der dritten Vorlesung weiter mit ihm beschäftigen. An dieser Stelle wollen wir lediglich den Zusammenhang von Wärme und Arbeit, den wir eben festgestellt haben, noch ein wenig näher betrachten.

Schreiben wir in Anlehnung an 15:

Eigenart de latentenWärm

$$-q = RT \ln \frac{v'}{v}$$

$$-q' = RT' \ln \frac{v'}{v},$$

so folgt für Vorgänge, bei denen $U = 0$ ist:

$$q : q' = T : T' \quad \ldots\ldots\ 26)$$

Diese Beziehung besagt, dafs die latente Wärme eines Vorganges, der unter maximaler Arbeitsleistung isotherm verläuft, ihrem Intensitätsfaktor, d. h. der Temperatur proportional ist. Lassen wir also alles andere gleich und vertauschen wir lediglich die Temperatur T gegen die Temperatur $2T$, so wird die latent werdende d. h. verwandelte Wärme beim Vorgang die doppelte sein. Dieser überaus einfache Zusammenhang findet sich auch bei Energieverwandlungen anderer Art. Wenn wir die Energie der Lage, welche ein gehobenes Gewicht hat, benutzen, um ein Uhrwerk und damit einen Elektromotor zu treiben, so stellt die

Fallhöhe des Gewichtes den Intensitätsfaktor der Lageenergie dar, die wir in elektrische Energie verwandeln. Wir sehen dann sofort, dafs wir doppelt soviel Lageenergie vernutzen, wenn wir bei sonst gleichen Verhältnissen das Gewicht doppelt so tief sinken lassen. Wenn wir eine gewisse Menge elektrischer Energie mit der Spannung E Volt in einen Stromkreis senden, wo die elektrische Energie zu mechanischer Arbeit oder Wärme wird, so wird offenbar wieder eine Verdoppelung von E, d. h. eine Verdoppelung des Intensitätsfaktors eine Verdoppelung der vernutzten elektrischen Energie mit sich bringen, sofern im übrigen an den Verhältnissen nichts geändert wird. Der in 26 ausgedrückte Zusammenhang stellt also ein ganz allgemeines Gesetz dar. Aber dennoch hat er eine spezifische Besonderheit. Bei dem Absinken des Gewichtes ist der Intensitätsfaktor dargestellt durch die Höhen*differenz* (Anfangslage — Endlage), bei dem elektrischen Beispiel durch die Spannungs*differenz* an den Klemmen der Verbrauchsleitung. Bei den Wärmearbeitsprozessen, bei denen Wärme latent, d. h. zu Arbeit vernutzt wird, mufs als Intensitätsfaktor hingegen die *absolute Temperatur* genommen werden, und der Ausdruck 26 wird unsinnig, wenn wir irgend einen anderen Nullpunkt der Temperaturzählung wählen. Man kann dies auch dahin ausdrücken, dafs bei der Wärme wie bei der mechanischen und elektrischen Energie die Differenzen des Intensitätsfaktors mafsgeblich sind, dafs aber bei der Wärme die Differenz der Temperatur gegen den absoluten Nullpunkt in Rechnung gestellt werden mufs, während bei den anderen Energien der relative Nullpunkt mafsgeblich ist, den wir in jedem einzelnen Falle willkürlich durch die Versuchsbedingungen bestimmen. So einschneidend ist dieser Unterschied, dafs wir die Vorstellung eines absoluten Nullpunkts bei der Lageenergie und der elektrischen Spannung gar nicht haben; denn dafs wir etwa die Höhe des Meeresspiegel oder das Erdpotential als Nullwerte nehmen, ist rein konventionell. Können doch Gewichte auch unter den Meeresspiegel sinken und Spannungen negativ gegen das Erdpotential sein. Umgekehrt ist bei den Wärmearbeitsprozessen der absolute Nullpunkt um der in 26 ausgesprochenen Beziehung willen von so fundamentaler Bedeutung, dafs in allen thermodynamischen Rechnungen die Temperaturzählung ausschliefslich von ihm aus erfolgt.[1])

[1]) Vgl. Mach, Prinzipien der Wärmelehre (Leipzig 1900) S. 328 »Über die Konformität und die Unterschiede der Energien.«

Die Heizlehre[1]) betrachtet die Fälle, in denen Wärme nicht in Arbeit übergeht, sondern allein von einem zum anderen Gebilde übertragen wird. In ihr wird vielfach ein ähnlicher Satz benutzt

Unterschied der Grundsätze für latente Wärme und für Wärme ausnutzung.

$$w : w' = t : t',$$

indem man unter w die Wärme versteht, die ein Körper bei t^0 C enthält, unter w' diejenige, die er bei t'^0 C enthält. Die Bedeutung dieses Satzes ist eine ganz andere. Er handelt nicht von Wärme-Arbeitsprozessen, sondern allein von Wärmeübergängen ohne Arbeitsleistung. Die Temperaturgröfsen können deshalb für diese Regel sehr wohl in Graden der Celsiusskala, also von einem willkürlichen Nullpunkt gerechnet werden.

Es bleibt noch eine Bemerkung darüber zu machen, unter welchen Bedingungen sich fühlbare Wärme bei konstanter Temperatur in Arbeit verwandeln läfst. Die Antwort darauf ist, dafs dabei immer ein Verdünnungsvorgang stattfinden mufs, wie wir ihn im Falle eines Gases durch die Volumvergröfserung bewirkt sehen. Jede solche Verdünnung ist naturgemäfs beschränkt, denn sie findet nur soweit statt, bis der bei der Verdünnung sinkende Druck den Druck der Umgebung nicht mehr zu überwinden vermag. Wären keine Druck- (bzw. Partialdruck-) Unterschiede vorhanden, so würden die Verdünnungsvorgänge und mit ihnen die Verwandlung von Wärme in Arbeit bei konstanter Temperatur unmöglich sein. Nun entstehen und verschwinden bei den chemischen Reaktionen in gasförmigen, gelösten und geschmolzenen Gemengen die Stoffe unter gewissen Konzentrationsverhältnissen. Jeder neu entstehende Anteil eines Reaktionsproduktes mufs die Konzentration der vorhandenen Anteile annehmen, jeder verschwindende Anteil eines Reaktionsteilnehmers gibt mit seiner Existenz zugleich einen bestimmten Konzentrationszustand auf. In diesem Eingreifen der Konzentrationsverhältnisse in den chemischen Umsatz liegt die Ursache für das Auftreten und die Bedeutung der latenten Wärme bei der Reaktion.

Bedingung isothermer Verwandlung von Wärme in Arbeit.

Kehren wir danach abschliefsend, zum Ausdrucke

$$A = U - q = U + T\frac{dA}{dT}$$

zurück, so können wir die Bedeutung des Gliedes $T\frac{dA}{dT}$ an der

Berthelots Prinzip und Helmholtz' Kritik desselben.

[1]) Man vgl. Buntes lichtvolle Darstellung in Muspratts Techn. Chemie Bd. IV S. 299 ff.

Hand einer Berthelotschen Überlegung näher verstehen. Berthelot behauptete, dafs A und U einander gleich wären, wenn Änderungen der Formart ausgeschlossen würden. Es war ihm wohl bewufst, dafs die latente Wärme, welche die Änderungen der Formart begleitet, diesen Zusammenhang trübt. Aber er irrte, indem er glaubte, dafs bei Ausschlufs der Formartänderungen keine latenten Wärmen ins Spiel kämen. Deshalb hat Helmholtz (l. c.) die Berthelotsche Einschränkung als richtig aber nicht als ausreichend bezeichnet. Latente Wärmen sind nur in einem Falle stets ausgeschlossen, wenn nämlich die Reaktion beim absoluten Nullpunkt gedacht wird. In diesem Falle ist

$$A = U.$$

In jedem anderen Falle ist eine Verschiedenheit möglich, die nach Gleichung 25 von den Konzentrationsverhältnissen bei der Reaktion ($f(v)$) und von der Temperatur abhängt. Bei gegebenen Konzentrationsverhältnissen wird die Abweichung um so gröfser, je höher die Temperatur wird. Nun kann man bei allen Temperaturen theoretisch Konzentrationsverhältnisse angeben, bei denen A und U sehr verschieden sind. Praktisch aber haben die Konzentrationsverschiedenheiten ziemlich enge Grenzen. Wenn bei einer Reaktion die verschwindenden Stoffe soweit aufgebraucht sind, dafs sie nur noch etwa $^1/_{100}\,\%$ oder weniger betragen, so gilt die Reaktion praktisch als vollständig und grofse Unterschiede der Reaktionswärme und Reaktionsenergie bei dem Umsatz der letzten Spuren sind für uns unerheblich. In dem wesentlich wichtigen Gebiet der gröfseren Konzentrationen aber findet man bei der gewöhnlichen Temperatur von ca. 20° C. (+ 293° abs.), die nicht sehr hoch über dem absoluten Nullpunkt liegt, der Regel nach kleinere Abweichungen zwischen A und U und Berthelots Satz gibt eine brauchbare Näherung. Die Verhältnisse der Gasreaktionen aber, bei denen Temperaturen vorkommen, die oft Tausende von Graden höher liegen, können auf Grund desselben nicht mehr behandelt werden.

II. Vorlesung.

Die Entropie und ihre Bedeutung bei den Gasreaktionen.

Der Ausdruck:

$$A = U - q, \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

den wir in der vorigen Vorlesung behandelt haben, besafs in dem erläuterten Falle einer Gasexpansion eine besonders einfache Gestalt, weil die Gesamtenergie des Gases bei isothermer Expansion sich nicht ändert, die Gröfse U also Null ist.

Wärmetönung u. Temperatur.

Im Falle der chemischen Reaktion ist, wie wir sahen, für U die Wärmetönung Q zu setzen. Diese Angabe ist indessen noch nicht bestimmt genug. Klar ist zunächst, dafs die Wärmetönung bei der Reaktionstemperatur gemeint ist. Die Wärmetönung der chemischen Reaktion ändert sich nun gemeinhin mit der Temperatur. Die Gröfse der Änderung hängt, wie Kirchhoff gezeigt hat, von den spez. Wärmen der beim Umsatz verschwindenden und entstehenden Stoffe ab. Nehmen wir an, dafs es möglich wäre, die Reaktionen der gasförmigen Stoffe bis zum absoluten Nullpunkt hinab auszuführen, ohne dafs die Gase in ihrer Formart eine Änderung erlitten oder auch nur ihre idealen Eigenschaften einbüfsten, so würden wir bei dieser untersten Grenztemperatur eine Wärmetönung Q_0 finden, die mit der bei der Temperatur T beobachteten Wärmetönung durch eine einfache Überlegung zu verknüpfen ist. Denken wir uns nämlich die Reaktion unter Gewinn der Wärme Q_T bei T^0 ausgeführt und die entstehenden Produkte zum absoluten Nullpunkt abgekühlt, so erhalten wir ebensoviel Wärme, als wenn wir die zum Umsatz bestimmten Stoffe vor der chemischen Verwandlung auf den absoluten Nullpunkt bringen und danach bei dieser Temperatur die Reaktion unter Gewinn der Wärme Q_0 geschehen lassen.

Ist $c_{\text{ent. }(0,T)}$ die mittlere spez. Wärme der entstehenden Stoffe zwischen 0^0 und T^0, so ist der Wärmegewinn bei dem ersten Vorgehen $Q_T + c_{\text{ent. }(0,T)}\, T$ und beim zweiten, wenn $c_{\text{versch. }(0,T)}$ die mittlere spez. Wärme der verschwindenden Stoffe zwischen 0^0 und T^0 bedeutet, $c_{\text{versch.}(0,T)}\, T + Q_0$; daraus folgt

$$Q_T = Q_0 + T\,(c_{\text{versch. }(0,T)} - c_{\text{ent. }(0,T)}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

Wärmekapazität, mittlere und wahre spez. Wärme.

Hier ist ein Wort über mittlere und wahre spez. Wärmen und über das Verhältnis von Wärmekapazität und spez. Wärme zu sagen. Die Wärmekapazität ist am einfachsten zu beschreiben als die Wärmemenge, welche in die Einheitsmasse eines Stoffes hineinfliefsen mufs, um seine Temperatur um 1^0 zu erhöhen. Bezeichnet man eine Wärmemenge, die zur Erwärmung der Einheitsmasse eines Stoffes dient, mit w, so ist diese Definition gleichbedeutend mit der schärferen Angabe, dafs die Wärmekapazität gleich dw/dT ist, d. h. gleich dem Quotienten aus einer zugeführten winzigen Wärme, geteilt durch den Temperaturanstieg, den sie bewirkt. Dieselbe Gröfse nennt man auch die wahre spez. Wärme der Einheitsmasse bei T^0. Genau betrachtet, ist die spez. Wärme freilich eine Verhältniszahl aus dem eben erläuterten Werte dw/dT und aus dem Werte dw'/dT für eine Normalsubstanz. Indem man aber als Normalsubstanz 1 g Wasser von 15^0 annimmt, für welches dw'/dT den Wert eins hat, bewirkt man, dafs beide Gröfsen gleich werden. Die Ausdrücke werden auch in der Tat einer für den andern gebraucht.[1]) Bezeichnen wir die wahre spez. Wärme mit c_w, so ist danach

$$c_w \cdot dT = dw \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

oder — da wir hier, wo keine Wärmearbeitsprozesse sondern reine Wärmeübergänge von einem zum andern Stoffe behandelt

[1]) Z. B. bei Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik Bd. II, 5. Aufl., Leipzig 1896, S. 169. Th. W. Richards (Z. f. physik. Chemie 36 (1901) 358 legt Gewicht auf die strenge Definition der Wärmekapazität (als Wärme: Grade) und schlägt zugleich vor, als Einheit der Wärmekapazität diejenige Kapazität zu nehmen, die von 1 Joule (d. h. 1 Wattsekunde oder 10^7 Erg) um 1^0 C erwärmt wird. Diese Kapazität nennt er 1 Mayer und ihr Tausendfaches 1 Kilomayer. Dieser Vorschlag pafst in ein System der Wärmemessung, das Ostwald in der dritten Auflage seines Grundrisses der allgemeinen Chemie durchgeführt hat, nach welchem als Einheit der Wärmemenge nicht mehr die Kalorie, sondern das kalorische Äquivalent des Joule gelten soll. Das System bedeutet vom theoretischen Standpunkt eine Vereinfachung, hat aber bisher keinen Anklang gefunden.

werden, auch gleichgut die Temperatur in Celsiusgraden rechnen dürfen —

$$c_w\,dt = dw \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3a)$$

Integrieren wir diesen Ausdruck von 0^0 C bis t^0 C oder von absol. 0 bis T, so erhalten wir

$$w_{(0,T)} = \int_0^T c_w \cdot dT = c_{m\,(0,T)} \cdot T \quad \ldots\ldots \quad 4)$$

oder

$$w_{(0,t)} = \int_0^t c_w \cdot dt = c_{m\,(0,t)} \cdot t \quad \ldots\ldots\ldots \quad 4a)$$

Hier bezeichnet $c_{m\,(0,T)}$ die mittlere spez. Wärme zwischen 0^0 der absoluten Skala und T^0; $c_{m\,(0,t)}$ die mittlere spez. Wärme zwischen 0^0 C und t^0 C. Beide Werte brauchen keineswegs miteinander übereinzustimmen. Sie sind untereinander und zugleich mit c_w identisch, wenn c_w bei allen Temperaturen denselben Wert hat. Ist hingegen c_w bei verschiedenen Temperaturen verschieden grofs, so sind auch alle drei Gröfsen (c_w, $c_{m\,(0,t)}$, $c_{m\,(0,T)}$) voneinander verschieden. Die einfachste Abhängigkeit der wahren spez. Wärme von der Temperatur besteht, wenn gilt:

$$c_w = a + bt \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 5)$$

Ersetzen wir hier t durch $T - 273$, so erhalten wir

$$c_w = a + bT - b273.$$

Bezeichnen wir

$$a - b \cdot 273 = a'$$

so können wir auch schreiben

$$c_w = a' + bT \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 5a)$$

Im ersten Falle finden wir aus 4a) und 5)

$$\int_0^t c_w\,dt = \int_0^t (a + bt)\,dt = (a + {}^1/_2\,bt) \cdot t \quad \ldots\ldots \quad 6)$$

im zweiten aus 4) und 5a)

$$\int_0^T c_w\,dT = \int_0^T (a' + bT)\,dT = (a' + {}^1/_2\,bT) \cdot T \quad \ldots \quad 6a)$$

Durch Vergleich von 5), 6) und 4a) folgt

$$c_{m\,(0,t)} = a + {}^1/_2\,bt$$

und

$$c_w = a + bt$$

anderseits aus 5a), 6a) und 4)

$$c_{m\,(0,T)} = a' + {}^1/_2\,bT$$
$$c_w = a' + bT.$$

Wenn also die wahre spez. Wärme eine lineare Funktion der Temperatur darstellt, so ist die mittlere spez. Wärme zwischen 0 und der betreffenden Temperatur nur dadurch von ihr unterschieden, dafs ihr zweites Glied halb so grofs ist. Wir werden im Fortgang unserer Vorlesung viele Gelegenheit haben, von diesen Formeln Gebrauch zu machen[1]). Hier wollen wir nur noch darauf hinweisen, dafs die mittlere spez. Wärme zwischen 0 und T nach 4) betrachtet werden kann als die Wärme w, die erforderlich ist, um die Einheitsmasse eines Stoffes vom absol. Nullpunkt auf T zu erwärmen, geteilt durch die Temperatur T, also w/T. Wir werden weiterhin bei unseren Angaben die spez. Wärmen im allgemeinen nicht auf die üblichste Einheitsmasse, das Gramm, bezogen angeben, sondern als Produkt aus der spez. Wärme pro Gramm, multipliziert mit dem Molekulargewicht. Wir bezeichnen dies als die spez. Wärme pro Mol. Ostwald verwendet dafür den Ausdruck »Molekularwärme«.

Wärmetönung bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen.

Kehren wir zu der Ausgangsbetrachtung zurück, so ist die Wärmetönung der Gasreaktion in zweiter Linie davon abhängig, ob die Reaktion bei konstantem Druck oder konstantem Volumen vorgenommen wird. Die Abweichung, welche die Wärmetönung bei konstantem Drucke von der bei konstantem Volumen aufweist, schreibt sich daher, dafs bei der Umsetzung unter Volumenvergröfserung Arbeit gegen die Atmosphäre geleistet oder bei Volumenverminderung von der Atmosphäre gewonnen wird. Diese Arbeit ist, wie aus der Thermochemie bekannt ist, und schon in der ersten Vorlesung erwähnt wurde, $pv \cdot \Sigma\nu'$ oder $RT \cdot \Sigma\nu'$, wo $\Sigma\nu'$ die Summe aller Molekülzahlen bedeutet (die Molekülzahlen der verschwindenden Stoffe negativ genommen). Für unsere Betrachtungen haben wir beschlossen, die Arbeitsleistungen der chemischen Reaktion bei konstantem Volumen zugrunde zu legen. Danach sind auch die Wärmetönung Q_T und die spez. Wärmen in Gleichung 2 bei konstantem Volumen zu nehmen. Auf das Mol bezogen, ist die spez. Wärme eines (idealen) Gases bei konstantem Druck um R (d. i. 1,98) gröfser als bei konstantem Volumen. Bezeichnen wir die in der Gleichung 2) auftretende Differenz der Kürze wegen mit σ, indem wir vorerst annehmen, dafs σ bei allen Temperaturen denselben Wert hat, und fügen wir, zum Zeichen, dafs die Werte, deren Differenz

[1]) Die Umrechnung eines Wertes $c_{m\,(0,t)}$ in $c_{m\,(0,T)}$ wird in der vierten Vorlesung an einem praktischen Beispiel erläutert.

durch diesen Buchstaben dargestellt ist, bei konstantem Volumen gelten, den Index v zu, so erhalten wir

$$U = Q_T = Q_0 + \sigma_v T \quad \ldots \ldots \quad 7)$$

und aus 1)

$$A = Q_0 + \sigma_v T - q.$$

Latente Wärme und Entropie.

Wir wollen nun die »latente Wärme der chemischen Reaktion« q, deren Zusammenhang mit der Temperatur wir in der ersten Vorlesung beleuchtet haben, unter einem neuen Gesichtspunkte betrachten. Wir haben den einfachen Fall (Vorlesung I, Gleichung 26) kennen gelernt:

$$\frac{q}{T} = \frac{q'}{T'}.$$

Legen wir dem Quotienten q/T das Zeichen S bei, so können wir 1) bzw. 7) allgemein schreiben:

$$A = U - TS = Q_0 + \sigma_v T - TS \quad \ldots \quad 7a)$$

Die Gröfse S hat durch Clausius, der sie in die Wärmetheorie einführte, den Namen der Entropie erhalten. Ihre Rolle bei chemischen Veränderungen hat Helmholtz in den Grundzügen dargestellt[1]) und Planck[2]) systematisch durchgearbeitet.

Wir haben früher gefunden, dafs

$$-q = T\frac{dA}{dT} \quad \ldots \ldots \quad 8)$$

Daraus ergibt sich sofort

$$-S = \frac{dA}{dT} \quad \ldots \ldots \quad 9)$$

Danach kommt es sachlich durchaus auf dasselbe heraus, ob man die Darlegungen auf die Eigenschaften der Gröfse S oder auf die des Quotienten dA/dT stützt, und es können nur formale Unterschiede dafür mafsgeblich sein, ob wir den einen oder andern Weg wählen. Wir wollen in diesem Kapitel zunächst mit der Entropie S rechnen, weil man auf diese Weise bei der Gasreaktion auf übersichtlichstem Wege zu den Endformeln gelangt. Späterhin wollen wir auf anderem, mehrstufigem Wege dieselben Formeln mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten der maximalen Arbeit dA/dT erreichen.

---

[1]) Helmholtz, Zur Thermodynamik chem. Vorgänge. Sitzungsberichte der Kgl. Preufs. Akademie, Berlin 1882, 1. Halbband, 22 und Ostwald, Klassiker der exakten Wissenschaften, Bd. 124 »Abhandl. zur Thermodynamik chemischer Vorgänge von H. Helmholtz«, herausgegeben und mit Anmerkungen versehen von M. Planck, Leipzig 1902.

[2]) Planck, Thermodynamik, Leipzig 1905, 2. Aufl.

Wir vergegenwärtigen uns zunächst noch einmal, dafs $-q$ jene Wärme ist, die bei einem isothermen Vorgange aufgenommen wird, der unter Leistung maximaler Arbeit fortschreitet. Denken wir die Wärme zerlegt in einen Intensitäts- und einen Kapazitätsfaktor, so ist S der Kapazitätsfaktor der Wärme bei einem solchen Vorgange. Die Gröfse S teilt also mit der spez. Wärme (mittlere spez. Wärme zwischen 0 und T) die Eigenschaft, dafs sie der Quotient ist aus einer gewissen Anzahl Grammkalorien, geteilt durch die absolute Temperatur. Aber diese Grammkalorien haben eine sehr verschiedene Bedeutung. Für die Bestimmung der mittleren spez. Wärme zwischen 0^0 (absol.) und T^0 haben wir nach 4) die Erwärmungswärme w, welche ein Mol des betrachteten Stoffes von 0 auf T^0 erhitzt, ohne es sonst zu verändern, durch die Temperatur T zu teilen. Für die Bestimmung der Entropie haben wir die bei einer isothermen (mit maximaler Arbeitsleistung verlaufenden) Änderung des Stoffes verbrauchte Wärme durch die Temperatur T dieses Vorganges zu dividieren.

Wenn ein Gas eine isotherme Expansion auf das Zehnfache seines Volumens erfährt, so ist

$$-q = RT\ln 10 = 1.98 \cdot T \cdot 2{,}3 = 4.56\,T\,\text{g·cal.},$$

und folglich

$$-S = 4{,}56\,\frac{\text{g}\cdot\text{cal.}}{\text{Grade}}.$$

Da q eine abgegebene Wärme darstellt, so ist S eine Abgabe, d. i. Verminderung der Entropie. Die Gleichung spricht also aus, dafs hierbei die Entropie des Gas-Mols um 4,56 zunimmt.

Wir kennen von der Entropie stets nur Vermehrungen und Verminderungen. Der Besitz eines Stoffes an Entropie kann deshalb immer nur so angegeben werden, dafs wir dem Körper willkürlich vor einer Reihe von Veränderungen den Wert S_a beilegen, die Entropie-Änderung bei diesen Veränderungen bestimmen und so zu dem Werte S_e gelangen, den die Entropie im Endzustande besitzt. Aus dem angeführten Beispiel ersieht man ferner, dafs eine Änderung der Entropie nicht etwa eine Änderung der spez. Wärme zur Folge haben mufs, denn die spez. Wärme des betreffenden Gasmols ist vor und nach der Expansion auf das Zehnfache die gleiche.

Zur Erläuterung der Entropievorstellung wollen wir noch anmerken, dafs die Entropie eines Moles Wasser, welches mit Überwindung des Druckes von 1 Atmosphäre bei 100^0 C. unter Auf-

wand von $536 \cdot 18 = 9650$ g · cal. verdampft, um $\frac{9650}{373} = 27{,}8 \frac{\text{g} \cdot \text{cal.}}{\text{Grade}}$ zunimmt, während sie um $\frac{10926}{273} = 40 \frac{\text{g} \cdot \text{cal}}{\text{Grade}}$ wächst, wenn wir die Verdampfung bei 0^0 C. vornehmen, wo die Verdampfungswärme $18 \cdot 607$ g cal. pro mol beträgt, und der dort nur 4,5 mm betragende Maximaldruck zu überwinden ist.

Entropieänderung bei nicht isothermen Verwandlungen.

Die vorstehende Erklärung der Entropie läfst es ohne weiteres verständlich erscheinen, dafs für eine unendlich kleine isotherme Änderung, bei welcher die unendlich kleine maximale Arbeit dA geleistet und die unendlich kleine Wärme dq verbraucht wird, die Entropieänderung den Wert

$$dS = \frac{dq}{T}$$

hat. Fassen wir nun einen umkehrbaren, aber nicht isothermen Vorgang ins Auge, bei dem Wärme unter maximaler Arbeitsleistung verbraucht wird, so können wir denselben zerlegt denken in unendlich viele, unendlich kleine Stufen, auf deren jeder T konstant aber unendlich wenig von dem Werte verschieden ist, den es auf der nächsten Stufe hat. Dann ist auf jeder Stufe die Entropieänderung

$$dS = \frac{qd}{T}$$

und auf allen zusammen

$$S = \int \frac{dq}{T}.$$

Entropieänderung bei nicht umkehrbar verlaufenden Vorgängen.

Der Entropiebegriff ist damit so weit erläutert, als es unsere Bedürfnisse erfordern. Die Physik gibt ihm noch eine weitere Wichtigkeit, indem sie die Frage ins Auge faſst, welche Veränderung der Entropie dann stattfindet, wenn der Vorgang nicht unter Leistung maximaler Arbeit verläuft. Es ist, wie früher erläutert, die Eigentümlichkeit der maximalen Arbeit, dafs sie gleich der Minimalarbeit ist, deren es bedarf, um den Vorgang umzukehren. Die Physik löst nun die Frage nach der Entropieänderung bei Vorgängen, die nicht mit maximaler Arbeitsleistung verlaufen, in der Art, dafs sie die Minimalarbeit betrachtet, die aufgewandt werden mufs, um den Anfangszustand wieder zu erreichen. Verknüpft sich diese Minimalarbeit mit der Abgabe, d. h. dem Freiwerden der Wärme q bei T^0, also mit der Entropieabnahme um $\frac{q}{T}$ so schliefst man, dafs die Entropie zuvor bei dem nicht mit

maximaler Arbeit verlaufenen Vorgange um $\frac{q}{T}$ gewachsen war. Allgemeine Aussagen über die Entropie, von denen Clausius Satz, dafs die Entropie der Welt einem Maximum zustrebt, am bekanntesten ist, fufsen auf den Entropieänderungen bei nicht umkehrbaren Geschehnissen, die für uns nicht in Betracht kommen.

Die Entropie eines einfachen Gases und die Entropie einer Gasmischung.

Um die Änderung der Entropie bei der Gasreaktion gemäfs Formel 7a) zu finden, bedarf es nun zweier Überlegungen.

Da diese Formel die maximale Arbeitsleistung nicht nur für irgend einen bestimmten Wert der Temperatur, sondern für alle möglichen Werte der Temperatur darstellen soll, so müssen wir erstens wissen, wie sich die Entropie eines einfachen Gases bei allen möglichen Werten der Temperatur und des Volumens gestaltet.

Da ferner bei der Gasreaktion notwendig mindestens zwei, meist aber mehr Stoffe beteiligt sind, von denen die einen entstehen, die anderen verschwinden, so mufs zweitens festgestellt werden, wie sich die Entropie einer Gasmischung zu derjenigen eines einzelnen einfachen Gases verhält.

Um die erste Frage zu beantworten, greifen wir auf die Überlegung zurück, dafs ein Prozefs, der nicht isotherm verläuft, zerlegt gedacht werden kann in unendlich viele, unendlich kleine Stufen, deren jede isotherm ist. Geschieht der nicht isotherme Prozefs unter maximaler Arbeitsleistung, so wird auf jeder Stufe die unendlich kleine Wärmemenge $-dq$ aufgenommen werden und dadurch der Entropiezuwachs $\frac{-dq}{T} = -dS$ eintreten. Die Entropieänderung bei dem ganzen nicht isothermen Vorgange wird dann, wie schon erwähnt:

$$S = \int \frac{dq}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 10)$$

Adiabatischer Vorgang.

sein. Denken wir uns nun einen umkehrbaren Expansionsprozefs mit einem idealen Gase zunächst so ausgeführt, dafs ohne Zufuhr und Abfuhr von Wärme die Ausdehnung »adiabatisch« erfolgt, so mufs für jede unendlich kleine Arbeitsleistung $p\,dv$ eine Abnahme der Gesamtenergie des Gases um dU eintreten. Da das Gas sich hierbei nicht chemisch ändert, so kommt von seiner Gesamtenergie nur derjenige Anteil in Betracht, welcher nicht chemischer sondern thermischer Natur ist. Nehmen wir die spez. Wärme des Gases bei konstantem Volumen zunächst

als unabhängig an von der Temperatur, so ist die Wärmeenergie des Gases gleich[1]) $c_v \cdot T$, und die Abnahme dU kann wegen der Konstanz der spezifischen Wärme nur $-c_v \cdot dT$ sein.[2]) Wir erhalten also

$$dU = -c_v dT \quad \ldots\ldots\ldots 11)$$

und da die Arbeitsleistung $p\,dv$ der Abnahme dU gleich ist:

$$O = c_v dT + p\,dv \cdot \quad \ldots\ldots\ldots 12)$$

Nicht adiabatischer Vorgang.

Verläuft der umkehrbare Prozefs nicht gerade adiabatisch, so werden die Gröfsen $-c_v dT$ und $+p\,dv$ nicht gleich sein, sondern es wird noch eine unendlich kleine Wärmemenge $(-dq)$ von aufsen aufgenommen (bzw. $+dq$ nach aufsen abgegeben) werden. Wir erhalten dann

$$-dq = c_v dT + p\,dv \quad \ldots\ldots\ldots 13)$$

und bei Division durch T

$$-\frac{dq}{T} = c_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T}\,dv \cdot \quad \ldots\ldots\ldots 14)$$

Wir ersetzen p mit Hilfe der Beziehung

$$pv = RT$$

durch $\frac{R}{v}$ und erhalten damit, indem wir zugleich für $\frac{dT}{T}$ den identischen Ausdruck $d\ln T$ und für $\frac{dv}{v}$ den identischen Ausdruck $d\ln v$ setzen:

$$-\frac{dq}{T} = c_v d\ln T + R d\ln v \quad \ldots\ldots\ldots 15)$$

Führen wir nun diesen umkehrbaren, nicht isothermen Prozefs so aus, dafs wir von der Anfangstemperatur T_a auf die Endtemperatur T_e und vom Anfangsvolumen v_a auf das Endvolumen v_e gelangen, so ergibt die Summierung aller unendlich kleinen

[1]) Hier ist die spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_v und nicht etwa jene bei konstantem Druck c_p zu nehmen, denn wenn wir durch Abkühlung auf den absoluten Nullpunkt die ganze Wärmeenergie des Gases weggenommen denken, so wird nur $c_v \cdot T$ dem Gase entzogen. Um den Wert $c_p \cdot T$ dem Gase zu entziehen, müssen wir bei der Abkühlung auf den absoluten Nullpunkt die Atmosphäre zugleich unter Volumenverkleinerung des Gases auf Null Arbeit leisten lassen, also fremde Energie von Aufsen zuführen.

[2]) Man erinnere sich an der Hand der Ausführungen der ersten Vorlesung bei der folgenden Betrachtung, dafs die thermische Energie eines idealen Gases nach Gay-Lussacs bzw. Joule-Thomsons Versuchen vom Volumen nicht abhängt. (Vorlesung I, S. 18.)

Stufen den Unterschied der Endentropie S_e von der Anfangsentropie S_a

$$S_e - S_a = -\int_{T_a v_a}^{T_e v_e} \frac{dq}{T} = c_v \ln \frac{T_e}{T_a} + R \ln \frac{v_e}{v_a} \quad . \quad . \quad . \quad 16)$$

Führen wir statt des Volumens v, welches das Mol einnimmt, die Konzentration

$$c = \frac{1}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 17)$$

ein, so erhalten wir

$$S_e = S_a + c_v \ln \frac{T_e}{T_a} - R \ln \frac{c_e}{c_a}.$$

Wahl des Anfangszustandes.

Wir nehmen jetzt für den Anfangszustand, den wir ja ganz nach unserem Belieben denken können, den Wert[1]) T gleich 1 und c gleich 1; so folgt

$$S = S_{\substack{T=1 \\ c=1}} + c_v \ln T - R \ln c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 18)$$

Hier bezeichnet S die Entropie des Gasmoles bei T^0 und der Konzentration c, die beide irgend welchen beliebigen Wert haben mögen.

Diese Gleichung gibt uns an, um wieviel sich die Entropie eines einfachen Gases bei irgend einer Temperatur T und irgend einer Konzentration c von dem Werte unterscheidet, den sie bei $T = 1$ und $c = 1$ besitzt.

Entmischung von Gasen ohne Wärme- und Arbeitsaufwand.

Die zweite Überlegung erledigt sich durch den Satz, dafs gemischte Gase sich ohne Aufwand oder Verbrauch von Wärme oder Arbeit entmischen lassen, sofern nur beim Entmischungsvorgange die Konzentrationen pro Volumeneinheit dieselben bleiben. Dieser Satz, welchen Gibbs[2]) zuerst bewiesen hat, überrascht, weil man sich erinnert, dafs Gasmischungen, wie z. B. Luft, nicht ohne Arbeitsaufwand sich trennen lassen. Aber dies

---

[1]) Dafs wir bei dieser Wahl des Anfangswertes zu höheren Temperaturen nicht durch Expansion, sondern durch Kompression gelangen, ändert an der Ableitung nichts. Will man sich davon eigens überzeugen, so mufs man den betrachteten umkehrbaren, nicht isothermen Prozefs als Kompressionsvorgang statt als Expansionsvorgang behandeln. Es erhalten dadurch lediglich die Ausdrücke in 13) die entgegengesetzten Vorzeichen, während zugleich das Integral $-\int_{T_a v_a}^{T_e v_e} \frac{dq}{T}$ das entgegengesetzte Vorzeichen annimmt, so dafs alles auf das Gleiche wie zuvor herauskommt.

[2]) Gibbs, Thermodynamische Studien, Leipzig 1892, übersetzt von W. Ostwald.

liegt nur an dem Umstande, dafs wir die Trennung der Luft in ihre Bestandteile nicht in einem Arbeitsraume vornehmen können, in dem Vakuum herrscht.

Die Entmischungsvorrichtung.

Stände uns ein solcher Raum zur Verfügung, so würden wir mit der kleinen nebenstehend abgebildeten Vorrichtung, deren Arbeitsweise in 4 Stadien graphisch dargestellt ist, beispielsweise die Entmischung eines Gemenges gleicher Raumteile Wasserstoff und Sauerstoff ohne Wärme- und Arbeitsaufwand erreichen.

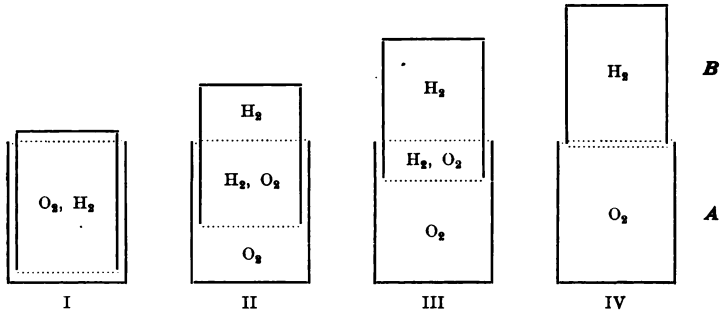

Fig. 3.

Die Vorrichtung besteht aus zwei Kasten A und B, die allseitig gasundurchlässige Wände haben. Nur der Deckel von A und der Boden von B machen eine Ausnahme. Der Deckel von A ist durchlässig für Wasserstoff, aber nicht für Sauerstoff, der Boden von B ist durchlässig für Sauerstoff, aber nicht für Wasserstoff.

Der Wasserstoff wirkt mit seinem Partialdrucke auf den Deckel von B mit derselben Kraft hebend, mit der er den Boden von B hinabdrückt. Der Sauerstoff hat auf beiden Seiten des Bodens von B denselben Druck. Auf B wirkt also, wenn der äufsere Druck Null ist, in keiner Stellung eine Kraft, welche eine Verschiebung hinderte oder förderte, und wir werden den Apparat, falls er reibungslos geht, die ganze Reihe der Stellungen 1—4 durchlaufen lassen können, ohne eine endliche Arbeit aufzuwenden oder zu gewinnen. Dabei wird in jedem Augenblicke Gleichgewicht bestehen, indem kein Unterschied von Druck und Gegendruck vorhanden ist.

Am Ende der Operation, in Stellung 4, haben die getrennten Gase einzeln dieselbe Konzentration, die sie als Gemenge in der Stellung 1 besafsen. Da der Vorgang im Gleichgewicht bei konstanter Temperatur fortschreitet und dabei Arbeit weder aufgenommen noch verbraucht wird, so ist die latente Wärme q des

Vorganges und damit auch die Entropieänderung $\frac{q}{T}$ Null; dies besagt, dafs die Entropie der Gasmischung gleich der Summe der Entropien der getrennten Bestandteile ist, letztere bei gleichen Werten von Temperatur und Konzentration genommen. Weiter ergibt sich daraus, dafs die Entropie einer überaus grofsen Gasmasse, der wir bei konstanter Temperatur ein Mol eines Gasbestandteiles entziehen oder zuführen, ohne die Konzentration in einen endlichen Umfang zu ändern, eine Abnahme oder Zunahme einfach um die Entropie dieses Gasmoles, also um

$$S = S_{\substack{T=1\\c=1}} + c_v \ln T - R \ln c \cdot \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 18)$$

erfährt.

Die Entropieänderung bei der Gasreaktion.

Nun denken wir uns eine beliebige Gasreaktion z. B.

$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 19)$$

welche isotherm bei konstanter Konzentration und mit maximaler Arbeitsleistung erfolgt. Dabei verschwinden aus der Gasmasse zwei Mole Wasserstoff mit der Konzentration c_{H_2} und ein Mol O_2 mit der Konzentration c_{O_2} während zwei Mole Wasserdampf mit der Konzentration c_{H_2O} auftreten. Die Entropie der Reaktionsmasse vermindert sich mithin um die Entropie von $2\,H_2 + 1\,O_2$ und vermehrt sich um die Entropie von $2\,H_2O$.

Sie erleidet also folgende Änderung:

$$-2S_{H_2} = -2\left[S_{\substack{(H_2)\\T=1\\c=1}} + c_{v(H_2)} \ln T - R \ln c_{H_2}\right]$$

$$-S_{O_2} = -\left[S_{\substack{(O_2)\\T=1\\c=1}} + c_{v(O_2)} \ln T - R \ln c_{O_2}\right]$$

$$+2S_{H_2O} = +2\left[S_{\substack{(H_2O)\\T=1\\c=1}} + c_{v(H_2O)} \ln T - R \ln c_{H_2O}\right]$$

$$-S^{1}) = -\left[2c_{v(H_2)} + c_{v(O_2)} - 2c_{v(H_2O)}\right] \ln T + R \ln \frac{c^2_{H_2} \cdot c_O}{c^2_{H_2O}}$$

$$-\left(2S_{\substack{(H_2)\\T=1\\c=1}} + S_{\substack{(O_2)\\T=1\\c=1}} - 2\,S_{\substack{(H_2O)\\T=1\\c=1}}\right) \quad . \quad . \quad 20)$$

[1]) Für das Vorzeichen ist zu beachten, dafs, wie früher erläutert, q eine abgegebene Wärme und S eine Abnahme der Entropie ist. Danach ist hier $-S$ die Zunahme der Entropie bei der isotherm und umkehrbar verlaufenden Gasreaktion. Diese Zunahme aber setzt sich zusammen aus der positiv genommenen Entropie von 2 Mol H_2O und der negativ genommenen Entropie von 2 Mol H_2 plus 1 Mol O_2.

Für den in eckigen Klammern stehenden Wert, der nichts anderes ist als die Differenz der spez. Wärmen verschwindender oder entstehender Stoffe, führten wir früher den Buchstaben σ_v ein. Benutzen wir diesen auch hier und fassen wir den in runden Klammern stehenden Unterschied der Entropien bei $T = 1$ und $c = 1$ in eine Konstante zusammen, so ergibt sich aus 20:

$$-S = -\sigma_v \ln T + R \ln \frac{c^2_{H_2} \cdot c_{O_2}}{c^2_{H_2O}} - k.$$

Setzen wir diesen Wert in Gleichung 7a) ein, so folgt

$$A = Q_o - \sigma_v T \ln T + R T \ln \frac{c^2_{H_2} \cdot c_{O_2}}{c^2_{H_2O}} + (\sigma_v - k) T \quad . \quad . \quad . \quad 21)$$

Damit ist der Zusammenhang zwischen der Arbeitsfähigkeit unserer Gasreaktion, ihrer Wärmetönung, den spez. Wärmen der beteiligten Gase und deren Konzentrationen für alle Temperaturen und Zusammensetzungen bestimmt bis auf die Konstante k.

Allgemeine Formulierung.

Die Beziehung, die wir für den Fall der Wasserbildung abgeleitet haben, läfst sich in gleicher Art für eine beliebige Gasreaktion bilden. Es ist dazu lediglich notwendig, statt der speziellen Konzentrationen von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf und den diesen Gasen eigentümlichen Molekülzahlen, die in dem Gliede

$$RT \ln \frac{c^2_{H_2} \cdot c_{O_2}}{c^2_{H_2O}}$$

auftreten, die allgemeinen Ausdrücke $c'_{\text{versch.}}$, $c''_{\text{versch.}} \ldots$, $c'_{\text{ent.}}$, $c''_{\text{ent.}} \ldots$ nebst den Molekülzahlen ν', $\nu'' \ldots$ einzusetzen, wobei zu beachten ist, dafs wir die Molekülzahlen der verschwindenden Stoffe bei dieser allgemeinen Schreibweise negativ nehmen. Wir erhalten dann

$$A = Q_o - \sigma_v T \ln T - RT \Sigma \nu' \cdot \ln c' + (\sigma_v - k) T \quad . \quad . \quad 22)$$

Geht man auf den Vorgang der Wasserbildung aus den Elementen zurück und setzt danach in diese Gleichung für $c'_{\text{verschw.}}$ den Wert c_{H_2} und für ν' die zugehörige Molekülzahl — 2, weil bei dieser Reaktion 2 H_2 verschwinden, für $c''_{\text{verschw.}}$ den Wert c_{O_2} und für ν'' die zugehörige Molekülzahl — 1, weil 1 Mol O_2 verbraucht wird, schliefslich für $c'_{\text{entst.}}$ den Wert c_{H_2O} und für ν''' die zugehörige Molekülzahl + 2, weil 2 Mole H_2O entstehen, so erhält man

$$A = Q_o - \sigma_v T \ln T - RT \ln \frac{c^2_{H_2O}}{c^2_{H_2} \cdot c_{O_2}} + (\sigma_v - k) T.$$

Das ist aber identisch mit Gleichung 21).

Der Ausdruck von Helmholtz.

Die Formel 22) ist zum Teil schon von Helmholtz (l. c.) gewonnen worden. In seiner grundlegenden Abhandlung entwickelt nämlich Helmholtz einen Ausdruck, der in unseren Zeichen geschrieben lautet:

$$A - A_1 = (\sigma_v - S_1)(T - T_1) - \sigma_v T ln \frac{T}{T_1} . \quad . \quad . \quad 23)$$

Er legt dabei keine anderen Annahmen zugrunde, als dafs der betrachtete Vorgang mit Leistung maximaler Arbeit verläuft, dafs der Unterschied der spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe bei allen Temperaturen denselben Wert σ_v hat, und dafs die Volumverhältnisse, d. h. die Konzentrationen als unveränderlich zu betrachten sind. Setzen wir in diesem Ausdruck $T_1 = 1$, indem wir unter A_1 die maximale Arbeit bei 1^0 der absoluten Skala verstehen und unter S_1 die Änderung der Entropie in dem Falle, dafs die Reaktion unter Leistung der maximalen Arbeit bei T_1 (id est 1^0 absolut) verläuft, so erhalten wir aus 23):

$$A = A_1 + S_1 - \sigma_v - \sigma_v T ln T + (\sigma_v - S_1) T$$

Nun ist aber, wenn Q_1 die Wärmetönung bei 1^0 absol. bedeutet,

$$A_1 + S_1 = Q_1$$

und nach 7):

$$Q_1 - \sigma_v = Q_o,$$

also

$$A = Q_o - \sigma_v T ln T + (\sigma_v - S_1) T.$$

Vergleichen wir damit die Formel 22), so sehen wir, dafs beide gleich werden, wenn

$$S_1 = k + R \Sigma \nu' ln c'$$

ist. S_1 bezeichnet die Entropieänderung bei $T = 1$ und bei irgend welchen Konzentrationszuständen, k dieselbe Gröfse bei $T = 1$ in dem Falle, dafs die Konzentrationen den Wert 1 haben, und dafs die beteiligten Stoffe den Gesetzen idealer Gase folgen. Indem Helmholtz S_1 setzt, vermeidet er jede besondere Annahme über die Gesetze, welche die Konzentrationsänderungen beherrschen. Er gibt dadurch seinem Ausdruck eine allgemeinere, aber nicht unmittelbar für uns verwendbare Form. Die Möglichkeit, mit Zugrundelegung des Gasgesetzes

$$pv = RT$$

aus S_1 den Ausdruck $k + R \Sigma \nu' ln c'$ zu gewinnen, war ihm jedenfalls nicht fremd. Er hat in seinem »Dritten Beitrag zur Thermo-

dynamik chemischer Vorgänge«[1]) eine spezielle Anwendung davon gemacht, in seinen Vorlesungen[2]) in genauerer Art den Einfluſs der Konzentration mit Zugrundelegung des Gasgesetzes entwickelt. Wenn Helmholtz unseren Ausdruck (22) nicht gegeben hat, so ist wohl mehr der Umstand schuld, daſs er für die Überlegungen, die ihn beschäftigten, ohne Belang war. Erst der durch van 't Hoff gegebene mächtige Impuls zum Studium der Konzentrationseinflüsse bei Systemen, die dem Gasgesetz folgen, hat das allgemeine Interesse auf Erscheinungen gerichtet, die unsere speziellere Formel 22) zur Behandlung erfordern.

Die thermodynamisch unbestimmte Konstante k.

Betrachten wir nun die Konstante k, so können wir ihre Bedeutung zunächst noch etwas mehr verdeutlichen, wenn wir überlegen, daſs die latente Wärme der Reaktion mit dem Produkt TS identisch ist. Dies Produkt aber wird für $T = 1^0$ abs. gleich der Entropieänderung. Nun haben wir gesehen, daſs die Konstante k gleich der Entropieänderung der Reaktion ist, wenn diese bei der absoluten Temperatur 1^0 und bei Konzentrationen, die sämtlich gleich 1 sind, umkehrbar verläuft. Danach können wir die Konstante k aber auch als die latente Wärme des Vorganges unter diesen Bedingungen bezeichnen. Über diese Konstante erfahren wir durch die Thermodynamik nichts weiteres. Die latente Wärme der Gasreaktion, wenn diese bei den Konzentrationen 1 und bei $T = 1$ umkehrbar verläuft, bleibt also von der Theorie unbestimmt.

Sehen wir zu, welche anderweitige Kenntnis wir über diese Gröſse etwa gewinnen können.

Benutzung von Berthelots Prinzip zur Bestimmung von k.

Es liegt nahe, die Sache kurz abzutun, indem man das Prinzip von Berthelot zu Hilfe nimmt und etwa wie folgt argumentiert: Beim absoluten Nullpunkt ist Berthelots Prinzip anerkannt richtig. Je höher die Temperatur ist, um so weniger genügt es. Bei 1^0 abs. wird es aber noch recht nahe richtig sein.

Wir setzen also:

$$A_{T=1} = Q_{T=1}.$$

Da nun bei 1^0 abs.

$$Q_{T=1} = Q_0 + \sigma_v$$

ist, so folgt

$$A_{T=1} = Q_0 + \sigma_v. \quad \ldots\ldots \quad 24)$$

[1]) Ostwald, Klassiker 124: Abhandl. zur Thermodynamik chem. Vorgänge von H. Helmholtz, S. 63.

[2]) Vorlesungen über theoretische Physik, Bd. VI, herausgegeben von F. Richarz, Leipzig 1903, S. 271 u. 272.

Jetzt setzen wir in (22) das Glied $\Sigma \nu' \ln c'$ gleich Null und T gleich eins. Ersteres bedeutet, dafs alle Konzentrationen gleich 1 werden. Dann folgt

$$A_{\substack{T=1 \\ c=1}} = Q_0 + \sigma_v - k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 25)$$

Nun vergleichen wir (24) und (25) und schliefsen, dafs k gleich Null ist. Das ist aber ein recht willkürliches Vorgehen. Die Gleichung (24) wird annähernd richtig sein, gleichviel ob wir die Konzentrationen gerade alle eins oder anders wählen, weil erst extreme Unterschiede in den Konzentrationen dem Werte $R \Sigma \nu' \ln c'$ eine Gröfse geben, die ihn neben Q_0 in Betracht kommen läfst. Es wird auch andererseits ganz sicher Konzentrationsverhältnisse x geben, bei denen

$$A_{\substack{T=1 \\ c=x}} = Q_0 + \sigma_v$$

ist. Ob aber bei dem Werte 1 aller Konzentrationen nicht ein im Vergleich zu Q_0 kleiner aber doch merklicher Unterschied zwischen A und Q bleibt, ob also x nicht von eins erheblich abweicht, kann man auf diese Art nicht entscheiden. Unglücklicherweise aber kommt es auf diese Entscheidung an. Denn wenn wir k auch sicherlich bei 1^0 der abs. Skala vernachlässigen können, so nützt uns dies nichts, da wir bei so tiefer Temperatur niemals Gasreaktionen beobachten. Wenn aber die Beobachtung z. B. bei 2000^0 abs. angestellt wird, so ist kT zweitausendmal gröfser als k bei 1^0 und wir wissen nicht, ob wir kT dann noch vernachlässigen dürfen

Anderer Versuch zur Bestimmung von k.

Wenn man die Sache näher bedenkt, so wird man mehr geneigt sein anzunehmen, dafs A zwischen 0 und 1^0 nicht wesentlich sich ändert und setzen

$$A_1 = A_0 = Q_0$$

womit $\sigma_v = k$ folgen würde. Stellen wir uns nämlich vor, dafs die Stoffe Wärmebehälter sind, und dafs eine Verminderung ihrer Wärmekapazität (σ_v) bei der Reaktion daher stammt, dafs ein Teil der Gesamtenergie beim Umsatz darauf verwendet wird, sie zu komprimieren und Wärme aus ihnen auszupressen, so wird nach aufsen als Reaktionsenergie nur der unverbrauchte Rest verfügbar bleiben[1]), der nicht auf diese Atomkompression verwandt

[1]) Dieser Gedanke scheint mir Th. W. Richards Ausführungen über die Beziehung von Atomvolumen, Kompressibilität und freier Energie zugrunde zu liegen. [Z. f. physik. Chemie 40 (1902) 169 u. 597, ferner 42 (1903) 129.]

wird. Dieser aber wird im einfachsten Falle für $T = 1$ den Wert $A_1 = Q_1 - \sigma_v$ d. h. Q_0 besitzen mögen.

Indessen wird uns auch diese zweite Annahme nicht ohne weiteres befriedigen und wir wollen noch eine nähere Betrachtung anstellen.

Die Beziehung der Konstante k zum Gradintervall der Temperatur.

Zunächst ist darauf hinzuweisen, dafs die Konstante k von der Festsetzung der Konzentrationseinheit in ihrem Zahlenwerte dann beeinflufst wird, wenn $\Sigma\nu'$ nicht Null ist. Der Zusammenhang ist leicht zu übersehen, da neben k lediglich das Glied $RT\Sigma\nu' \cdot ln\, c$ in 22) von der Wahl der Konzentrationseinheit betroffen wird. Drücken wir die Konzentrationsverhältnisse bei einer gegebenen Gasmischung einmal in der Art aus, dafs wir die Konzentration c in Molen pro Liter rechnen, das andere mal aber etwa so, dafs wir die Konzentration C in Molen pro ccm zählen, so mufs sein

$$(R\Sigma\nu' \cdot ln\, c' + k)\, T = (R\Sigma\nu' \cdot ln\, C' + k')\, T$$

denn sonst würde unsere Formel für die Reaktionsenergie einer Gasmasse je nach der Konzentrationszählung einen verschiedenen Wert geben, was offenbar unmöglich ist. Bezeichnen wir das Verhältnis der beiden Konzentrationsmafse mit z, so ist also

$$k_{(\text{Mole}:\text{Liter})} = k' + R\Sigma\nu' \cdot ln\, z.$$

Das Gradintervall der Temperaturskala betrachtet für den Fall $\Sigma\nu'$ gleich Null.

Falls $\Sigma\nu'$ gleich Null ist, wird die Konstante vom Konzentrationsmafs unabhängig. Diesen Fall wollen wir genauer betrachten. Dazu erwägen wir, dafs die Thermodynamik zwar den absoluten Nullpunkt festlegt, aber nicht jenes Intervall der Temperatur, welches wir einen Grad nennen. Es ist lediglich ein Zufall, dafs man in der Thermometrie den Vorschlag festgehalten hat, welchen Celsius 1742 machte, nämlich den Abstand zwischen dem Schmelzpunkt des Eises und dem Siedepunkt des Wassers in 100 Teile zu teilen. Man wird sich erinnern, dafs Réaumur zuvor (1730) denselben Abstand in 80 Teile zerlegt hatte. Man könnte ihn prinzipiell ebensogut in eine andere Anzahl Teile zerlegen. Denken wir uns das Gradintervall $^1/_{1000}$ mal so grofs, führen wir also Milligrade statt der gewöhnlichen ein, und bezeichnen wir diese neuen Grade mit τ, so wird zunächst die Grammkalorie $^1/_{1000}$ mal so grofs wie bisher, da sie jetzt nur die Wärmemenge darstellt, deren es bedarf, um 1 Gramm Wasser von 15^0 um $^1/_{1000}{}^0$ der alten (T) Skala zu erhitzen. Die Wärmetönung der Reaktion wird aus diesem Grunde nun durch eine 1000 mal gröfsere Anzahl der neuen Kalorien dargestellt. Der

Wert der spez. Wärme wird nicht modifiziert, weil er der Quotient $\frac{\text{cal.}}{\text{Grade}}$ ist, wo Zähler und Nenner die gleiche Änderung erleiden. Die Gröfse R in absolutem Mafs (erg. T^{-1}) wird tausendmal kleiner, aber in kalorischem Mafse bleibt sie gleich, weil das Arbeitsäquivalent der Kalorie, durch das wir teilen, um R in kalorischem Mafse zu gewinnen, ebenfalls tausendmal kleiner wird; an den Konzentrationen wird nichts geändert.

Einfluß des Gradintervalls auf die Konstante k.

Nun erwägen wir, dafs die Energie der Reaktion unmöglich davon abhängen kann, welchen Wert wir nach Übereinkunft für das Gradintervall wählen. Eine gegebene Reaktion, die etwa beim Siedepunkt des Schwefels erfolgt, mufs ein und dieselbe Reaktionsenergie haben, gleichviel ob wir die τ-Skala oder die T-Skala für die Temperaturzählung benutzen. Dabei ist stets im Auge zu behalten, dafs beide Skalen sich nur durch einen Proportionalitätsfaktor unterscheiden und beim absoluten Nullpunkt zusammenfallen. Diesen Proportionalitätsfaktor haben wir soeben beispielsweise gleich $^1/_{1000}$ gesetzt. Wir wollen ihn allgemein α nennen. Es ist dann:

$$T = \tau \cdot \alpha.$$

Die Reaktionsenergie wird bei Benutzung der τ-Skala statt der T-Skala, indessen nur identisch bleiben, wenn wir sie in absoluten Einheiten (erg) messen. In Kalorien ausgedrückt ist sie anders, weil die Kalorie α mal kleiner wird. Wir reduzieren also ihren in kalorischem Mafs ausgedrückten Wert von der τ- auf die T-Skala mit der Beziehung

$$A_{(T)} = \alpha A_{(\tau)}.$$

Genau so ist

$$Q_{(T)} = \alpha Q_{(\tau)}.$$

Stellen wir unsere Gleichung (22) einmal in der τ- und einmal in der T-Skala auf, so lautet sie

$$A_{(T)} = Q_{0(T)} - \sigma_v T \ln T - RT\Sigma\nu' \cdot \ln c' + (\sigma_v - k_{(T)})\, T \qquad 22)$$

$$A_{(\tau)} = Q_{0(\tau)} - \sigma_v \tau \ln \tau - R\tau\Sigma\nu' \cdot \ln c' + (\sigma_v - k_{(\tau)})\, \tau. \qquad 26)$$

Reduzieren wir jetzt 26 auf 22 mit Hilfe der eben überlegten Beziehungen, für $A_{(T)}$ und $A_{(\tau)}$, für $Q_{(T)}$ und $Q_{(\tau)}$ und für T und τ selbst, indem wir alle Glieder von 22 mit α multiplizieren und $\alpha A_{(\tau)}$ durch $A_{(T)}$, ferner $\alpha Q_{0(\tau)}$ durch $Q_{0(T)}$ und $\alpha\tau$ durch T ersetzen, so folgt

$$A_{(T)} = Q_{0(T)} - \sigma_v T \ln \frac{T}{\alpha} - RT\Sigma\nu' \cdot \ln c' + (\sigma_v - k_{(\tau)})\, T.$$

Vergleichen wir dies mit (22), so folgt sofort weiter

$$k_{(T)} = -\sigma_v \ln a + k_{(\tau)}.$$

Damit ist gezeigt, dafs die thermodynamisch nicht mehr bestimmbare Konstante von dem Gradintervall abhängt, das wir wählen. Wählen wir das Intervall $^1/_{1000}$ so grofs (Milligrade), als Celsius getan hat, so wird die Konstante um $\sigma_v \ln 0{,}001$, d. i. um $6{,}9\ \sigma_v$ kleiner, wählen wir es 1000 mal gröfser (Kilograde), so wird sie um $\sigma_v \ln 1000$, d. i. $6{,}9 \cdot \sigma_v$ gröfser. Als besonders zweckmäfsige Wahl erscheint es, wenn man a so bestimmt, dafs die Konstante gerade gleich σ_v wird. Durch diese Wahl verschwindet das Glied $(\sigma_v - k)$ vollständig, und unser Ausdruck nimmt die einfache Gestalt an

$$A = Q_0 - \sigma_v \tau \ln \tau - R\tau \Sigma \nu' \cdot \ln c' \quad . \quad . \quad . \quad 27)$$

Wir können auch rückwärtsgehend an dieser Formel (27) überlegen, worauf unser Vorgehen hinauskommt. Nach (27) wird A gleich Q_0 beim absoluten Nullpunkt. Es wird aber A zweitens für den Fall, dafs $\Sigma \nu' \cdot \ln c'$ gleich Null ist, den Wert Q_0 haben, sofern τ gleich 1 ist. Wir betrachten also die Reaktion bei Wegfall der Massenwirkungseinflüsse, die das Glied $R\tau \Sigma \nu' \ln c'$ darstellt, und die wir durch passende Wahl der Konzentrationen stets zum Verschwinden bringen können, stellen fest, dafs ihre Reaktionsenergie dabei aufser beim absoluten Nullpunkt noch bei einer anderen Temperatur Null wird, und nennen diesen Temperaturunterschied 1 Grad.

Th. W. Richards Nachweis, daß k bei galvanischen Elementen Null ist.

Es erhebt sich zunächst die Frage, ob dieses Vorgehen überhaupt allgemein möglich ist. Betrachten wir den Fall, dafs die spezifischen Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe keinen Unterschied (σ_v) haben, so ist auch $\sigma_v \ln a$ gleich Null, und der von uns beschrittene Weg scheint ungangbar, wenn nicht in diesem Falle k von Haus aus Null ist. Das läfst sich nun bei den Gasreaktionen nicht mit Genauigkeit feststellen, weil es keine Gasreaktion gibt, bei der wir sicher wüfsten, dafs σ_v bei allen Temperaturen Null ist. Wir gewinnen aber die erforderliche Tatsache auf einem anderen Gebiet. Th. W. Richards hat nämlich an galvanischen Elementen gezeigt, dafs die Wärmetönung und die Reaktionsenergie dann gleich sind, wenn die Konzentrationen entstehender und verschwindender Stoffe den Quotienten 1 geben, und wenn Unterschiede der spez. Wärme nicht

[1]) Th. W. Richards, Z. f. physik. Chemie 42 (1903) 137 ff.

vorhanden sind. Daraus dürfen wir schliefsen, dafs auch bei den Gasreaktionen in dem idealen Falle $\sigma_v = 0$ die Gleichung (22) übergeht in

$$A = Q - RT\Sigma\nu' \cdot ln\, c',$$

ohne dafs ein Glied kT hinzutritt. Diesem Schlusse widersprechen die Gasreaktionen nicht, wie wir in der vierten Vorlesung sehen werden, wenn unsere Kenntnis von ihnen auch nicht ausreicht, um die Folgerung an ihnen zu beweisen. Sie entspricht aber überdies einer einfachen Überlegung. Sind nämlich keine Unterschiede der spez. Wärmen vorhanden und werden die Massenwirkungen ausgeschlossen, indem durch passende Wahl der Konzentrationen

$$R\Sigma\nu' \cdot lnc' = 0$$

gemacht wird, so ist kein Grund zu erkennen, warum Wärme und Arbeit verschieden sein sollten. Wenn aber k zusammen mit dem Gliede $\sigma_v ln\, T$ auftritt und zusammen mit ihm Null wird, so rechtfertigt sich der Schlufs, dafs es nur von den Einheiten abhängt, in denen wir dieses Glied messen. Sahen wir vorher, dafs wir für jede isotherme und umkehrbare Gasreaktion, bei der σ_v denselben Wert bei allen Temperaturen hat, ein Gradintervall so definieren können, dafs $(\sigma_v - k)$ Null wird, so schliefsen wir nun, dafs wir für alle Reaktionen dieser Klasse, bei denen die Molekülzahlen beim Umsatz gleich bleiben, ein und dasselbe Gradintervall festlegen können. Wir wollen dieses Gradintervall das »chemodynamische« nennen.

Das chemodynamische und das Celsiussche Gradintervall.

Van 't Hoff[1]) hat im Anschlusse an Th. W. Richards unlängst eine einschlägige Überlegung angedeutet, indem er für den Fall solcher galvanischer Elemente (und damit naturgemäfs auch solcher Gasreaktionen), bei welchen die Anzahl der Mole auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung dieselbe ist ($\Sigma\nu' = 0$), die Gröfse $(\sigma_v - k)$ oder, genauer gesagt, eine entsprechende in seiner wesentlich andersartigen Ableitung erscheinende Konstante gleich Null setzt. Die Abhängigkeit der Gröfse k vom Gradintervall wird dabei nicht berücksichtigt. Wenn van 't Hoff trotzdem, indem er das Celsiusgradintervall wählt, Übereinstimmung von Rechnung und Beobachtung findet, so ist das ein Beweis, dafs das »chemodynamische« Gradintervall, mit welchem $(\sigma_v - k)$ Null wird, vom Celsiusschen Gradintervall nicht sehr

[1]) Festschrift, Ludwig Boltzmann gewidmet, Leipzig 1904, 233.

weit abweicht. Ist das der Fall, so können wir in der Tat näherungsweise auch mit dem Celsiusintervall schreiben

$$A = Q_0 - \sigma_v T \ln T - R T \Sigma \nu' \cdot \ln c' \quad . \quad . \quad . \quad 28)$$

Man wird sich erinnern, dafs nur der Logarithmus der Verhältniszahl α, welche die beiden Gradintervalle verbindet, nicht diese selbst den Wert k beeinflufst. Die Näherung 28 kann also eine ziemlich gute sein, auch wenn die beiden Gradintervalle leidlich verschieden sind. Da ferner der Einflufs des Gradintervalls vom Produkt $\sigma_v \ln \alpha$ abhängt, so wird die Näherung namentlich dann recht gut stimmen, wenn σ_v in dem betrachteten Falle klein ist.

Möglichkeit, das Gradintervall experimentell zu bestimmen.

Es wäre von grofsem Werte, wenn es in einigen gut gelegenen experimentellen Fällen gelänge, k und σ_v genau zu ermitteln. Ist in diesen Fällen die Anzahl der verschwindenden und entstehenden Mole gleich, so ergibt sich aus diesen Bestimmungen das chemodynamische Gradintervall. Zieht man einen Fall hinzu, in welchem die Anzahl der verschwindenden und entstehenden Mole nicht gleich ist, so erhalten wir durch die Bestimmung von σ_v und k auch die Kenntnis der Konzentrationseinheit, die zu wählen ist, wenn $(\sigma_v - k)$ verschwinden soll. Einmal im Besitze dieser Werte können wir lediglich aus der Kenntnis der Reaktionswärme und der spezifischen Wärmen die Reaktionsenergie für eine gegebene Zusammensetzung beliebiger Gase voraussagen.

Dabei ist nun allerdings zweierlei vorausgesetzt: erstlich, dafs die Gase dem Gasgrundgesetz genügend genau folgen, was bei genügend hohen Temperaturen sicherlich der Fall ist und zweitens, dafs der Unterschied der spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe bei allen Temperaturen denselben Wert σ_v hat. Diese zweite Voraussetzung wird aber keineswegs genügend erfüllt sein.

Umbildung der Formeln für $\sigma_v = f(T)$.

Wir müssen also zunächst eine Umbildung der Formeln vornehmen, indem wir der Veränderlichkeit des Unterschiedes der spez. Wärmen mit der Temperatur Rechnung tragen.[1])

[1]) Eine kürzeste Ableitung der bisher gewonnenen Beziehungen ist folgende: Sei k die Entropieänderung bei der isotherm reversiblen Reaktion, wenn $T = 1$ und alle Konzentrationen eins sind, d. h. die latente Wärme bei diesen Verhältnissen, so ist

$$A_1 = Q_0 + \sigma_v - k.$$

Wir denken die Anfangsstoffe adiabatisch von $T = 1$ auf einen höheren Wert der Temperatur gebracht, dort isotherm reversibel um-

Hier begegnet uns die Schwierigkeit, dafs wir für die Abhängigkeit der spez. Wärme eines Gases von der Temperatur nur Erfahrungsausdrücke der Form

$$c = a + bT + cT^2 + \ldots.$$

aufstellen können, und dafs wir in keinem Falle genügend genaue Beobachtungen haben, um mehr als die zwei ersten Konstanten a und b daraus zu bestimmen.

Annahme bezüglich der mittleren spez. Wärmen.

Wir begnügen uns deshalb mit der Festsetzung, dafs die mittlere spez. Wärme jedes der am Umsatz beteiligten Gase durch einen Ausdruck

$$c_v = a + bT$$

gegeben sein möge. Für die mittlere spez. Wärme der schwindenden Stoffe insgesamt (alle bei konstantem Volumen) können wir dann setzen

$$c_{\text{versch.}} = \Sigma a + T\Sigma b$$

und ebenso für die entstehenden Stoffe

$$c_{\text{ent.}} = \Sigma a' + T\Sigma b'.$$

Für die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt folgt dann analog 2)

$$Q_T = Q_0 + T(\Sigma a - \Sigma a') + T^2(\Sigma b - \Sigma b') \quad . \; . \; 2a)$$

---

gesetzt und die Endstoffe adiabatisch auf $T = 1$ zurückgebracht. Die Entropieänderung bei der höhern Temperatur ist dann wieder k, da die Entropien aller Gase bei der adiabatischen Änderung dieselben bleiben. Die Energie bei T ist also

$$A = Q_0 + \sigma_v T - kT.$$

Anderseits ist der Unterschied der spez. Wärmen σ_v mit den Werten der Konzentrationen bei der höheren Temperatur T auch auf Grund des Gesetzes der adiabatischen Änderungen verknüpft durch

$$-\sigma_v ln\, T = R\,\Sigma\nu' \cdot ln\, c'.$$

Daraus folgt

$$A = Q_0 + (\sigma_v - k)\,T - \sigma_v T ln\, T - RT\Sigma\nu' \cdot ln\, c'.$$

Eine beliebige isotherme und reversible Konzentrationsänderung der Gase ändert in diesem Ausdrucke nur A einerseits und andererseits den Wert $ln\, c'$ im letzten Gliede der rechten Seite. Q_0 und σ_v sind als unabhängig von Konzentration und Temperatur angenommen; k hängt vom Konzentrationsmaafs und vom Gradintervall ab. Ist $\Sigma\nu'$ gleich Null und wählt man das Gradintervall so, dafs für 1^0 σ_v gleich k wird, so fällt $(\sigma_v - k)$ fort, und man erhält

$$A = Q_0 - \sigma_v \tau ln\, \tau - R\tau\Sigma\nu' ln\, c'.$$

Die Wahl von τ hat mit der Thermodynamik nichts zu tun, sondern beruht auf der Erfahrung bzw. Annahme, dafs (für $\Sigma\nu' = 0$) die Gröfsen σ_v und k zugleich auftreten und wegfallen und auf dem darauf basierten Schlusse, dafs k nur vom thermischen Gradmafs abhängt.

Ähnlich wie früher setzen wir

$$\Sigma a - \Sigma a' = \sigma'_v$$

und

$$\Sigma b - \Sigma b' = \sigma''$$

und erhalten statt 7) den Ausdruck[1])

$$U = Q_T = Q_o + \sigma'_v T + \sigma'' T^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7a)$$

Den Einfluſs, welchen unsere veränderte Annahme über die spez. Wärmen auf die Entropieänderung bei der chemischen Reaktion übt, erkennen wir ebenfalls leicht an der Hand der früheren Betrachtungen. Zunächst ist die Wärmeenergie eines Gases jetzt auszudrücken durch

$$aT + bT^2$$

Die Abnahme der Gesamtenergie, die wir in Gleichung 11) dargestellt haben, nimmt jetzt die Form an

$$dU = -d(aT + bT^2) = -a\,dT - 2bT\,dT \quad . \quad 11a)$$

Demgemäſs wird aus Gleichung 12)

$$0 = a\,dT + 2bT\,dT + p\,dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 12a)$$

und für 13) erhalten wir

$$-dq = a\,dT + 2bT\,dT + p\,dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 13a)$$

Schliefslich wird 14)

$$-\frac{dq}{T} = a\frac{dT}{T} + 2b\,dT + \frac{p}{T}dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 14a)$$

Hier zögern wir einen Augenblick, um zu bedenken, ob wir zwecks Übergang zu 15a) berechtigt sind, das Gasgesetz einzuführen, obwohl wir die spez. Wärme, welche die Thermodynamik sonst für konstant nimmt, als veränderlich mit der Temperatur gelten lassen. Aber nach allem, was wir wissen, folgen die praktischen Gase bei hohen Temperaturen dem Gasgesetz sehr gut, obwohl ihre spez. Wärme mit der Temperatur gerade dort nachweislich veränderlich ist. Es besteht also kein Bedenken, die Beziehung

$$pv = RT$$

auch hier anzuwenden.

[1]) Die Gröfse σ'' bedarf des Index v nicht, da sie denselben Wert hat, gleichviel ob wir die spez. Wärme bei konstantem Druck oder konstantem Volumen meinen. Es schreibt sich dies daher, daſs die Differenz der spez. Wärmen den konstanten Wert R hat, der von Temperaturänderungen nicht betroffen wird oder genauer für unabhängig von ihnen angesehen werden muſs, so lange wir den Gasen die ideale Eigenschaft beilegen, welche der Ausdruck

$$pv = RT$$

angibt.

Damit wird 15)

$$-\frac{dq}{T} = a\,d\ln T + 2b\,dT + R\,d\ln v \quad . \quad . \quad . \quad 15a)$$

und 16)

$$S_e - S_a = a\ln\frac{T_e}{T_a} + 2b(T_e - T_a) + R\ln\frac{v_e}{v_a} \quad . \quad . \quad 16a)$$

damit wird aber wieder 18)

$$S = S_{\substack{T=1\\c=1}} + a\ln T + 2b(T-1) - R\ln c \quad . \quad . \quad 18a)$$

Die weiteren Betrachtungen erfahren keine Veränderung und führen zu dem Schlufsausdruck

$$A = Q_o - \sigma'_v T\ln T - \sigma'' T^2 - RT\Sigma\nu'\cdot\ln c' + (\sigma'_v + 2\sigma'' - k)T \quad 22a)$$

Beziehung des Ausdrucks 22a zu Helmholtz allgemeiner Formel.

Denselben Ausdruck hätten wir direkt aus einer allgemeinen Formel in Helmholtz' grundlegender Abhandlung ableiten können. Helmholtz gibt nämlich, in unseren Zeichen geschrieben, die Formel:

$$A = Q_1 - TS_1 + \int_{T_1}^{T} x\,dT - T\int_{T_1}^{T} x\,d\ln T$$

Hier ist x der Unterschied der wahren spez. Wärme verschwindender und entstehender Stoffe bei T^0. Setzen wir dafür

$$x = \sigma'_v + 2\sigma'' T,$$

so erhalten wir, indem wir zugleich $T_1 = 1$ setzen

$$A = Q_1 - TS_1 - \sigma'_v T\ln T - \sigma'' T^2 + (\sigma'_v + 2\sigma'')\,T - \sigma'_v - \sigma''.$$

Ersetzen wir jetzt die Wärmetönung bei der absoluten Temperatur $T = 1^0$ durch $Q_o + \sigma'_v + \sigma''$, entsprechend dem Umstand, dafs $\sigma'_v + \sigma''$ nach unserer Definition die mittlere spez. Wärme zwischen dem absoluten Nullpunkt und 1^0 darstellt, so erhalten wir, indem wir ganz wenig umformen:

$$A = Q_o - \sigma'_v T\ln T - \sigma'' T^2 - TS_1 + (\sigma'_v + 2\sigma'')\,T.$$

Dies aber geht sogleich in 22a) über, wenn wir mit Einführung des Gasgesetzes wie früher setzen

$$S_1 = k + R\Sigma\nu'\cdot\ln c'.$$

Wieder können wir an 22a) alle die Betrachtungen anstellen, die wir an 22) angestellt haben. Verschwinden die Massenwirkungseinflüsse durch passende Wahl der Konzentrationen, die das Glied $R\Sigma\nu'\cdot\ln c'$ zu Null macht und wird T gleich 1^0, so wird

$$A_1 = Q_o + \sigma'_v + \sigma'' - k.$$

Nochmals der Einfluß des Gradintervalls.

Wieder läfst sich zeigen, dafs k von der Wahl des Gradintervalls abhängt, das in diesem Falle auch σ'' mit bestimmt. Auf Grund

der früheren Überlegungen schliefsen wir, dafs das Gradintervall der Celsiusskala genügend nahe dem »chemodynamischen« zu liegen scheint, um bei jenen Reaktionen, bei denen sich die Molekülzahlen beim Umsatz nicht ändern ($\Sigma\nu' = 0$) für $\sigma'_v + \sigma'' - k$ wenn nicht den Wert Null, so doch einen recht kleinen Wert richtig erscheinen zu lassen. Wir benutzen deshalb im weiteren Fortgang unserer Betrachtungen allgemein den Ausdruck

$$A = Q_o - \sigma'_v T \ln T - \sigma'' T^2 - R T \Sigma\nu' \cdot \ln c' + \text{const.}\, T \quad 28)$$

indem wir davon ausgehen, dafs die Konstante für den besonderen Fall $\Sigma\nu'$ gleich Null, wenn nicht Null, so doch klein ist. Für den Fall aber, dafs die Molekülzahlen sich bei der Reaktion ändern, erreichen wir durch eine auf Seite 53 erläuterte Formelschreibart ebenfalls, dafs die Konstante nicht grofs ausfällt. Wir entledigen uns also dieser lästigen Konstante, die den unmittelbaren Übergang von den Wärmegrößen zu der Reaktionsenergie hindert, so gut es nach dem bisherigen Stande unserer Kenntnisse angeht. Den Weg, auf welchem wir ihre Kenntnis und Beseitigung genauer anstreben können, haben wir zuvor besprochen.

Wir wollen dem noch eine kleine Überlegung hinzufügen, welche die Wahrscheinlichkeit erhöht, dafs die Konstante in dem Falle $\Sigma\nu' = 0$ den Wert Null hat.

Beziehung zu Le Chateliers Satz von den wahren spez. Wärmen.

Le Chatelier[1]) hat die merkwürdige Beobachtung gemacht, dafs die wahren spez. Wärmen fast aller Gase und Dämpfe bei konstantem Druck sich durch Ausdrücke der Form

$$c_p = 6{,}5 + a\,T$$

in erster Annäherung darstellen lassen. Soweit die Gase und Dämpfe dem einfachen Gasgesetz folgen, werden wir eine entsprechende Konvergenz auch für die dann um R (d. h. 1,98) kleinere spez. Wärme bei konstantem Volumen erwarten. Auf Grund dieser Regel ist zu schliefsen, dafs bei jenen Reaktionen, bei denen gleich viel Moleküle bei der Reaktion auftreten und verschwinden, σ'_v wenn nicht Null sein, so doch diesem Werte näher liegen wird als dort, wo die Anzahl der auftretenden und verschwindenden Moleküle ungleich ist. Im Falle $\Sigma\nu' = 0$ wird also in erster Annäherung

$$A_1 = Q_0 + \sigma'' - k$$

sein. Nun ist σ'' stets eine sehr kleine Zahl. Ist k' in der τ-Skala gleich σ'' und ist die »chemodynamische« τ-Skala von

[1]) Compt. Rend. 104 (1887) 1780.

der T-Skala nicht sehr stark verschieden, so wird auch k von σ'' nur unerheblich abweichen. Auch aus diesem Grunde werden wir also, indem wir das Celsiusgradintervall statt des chemodynamischen wählen, die Gröfse $(\sigma_v + \sigma'' - k)$ noch als Null betrachten dürfen.

Einführung der Partialdrucke statt der Konzentrationen.

Es bleibt uns jetzt noch übrig, von den Ausdrücken für konstante Konzentrationen zu jenen überzugehen, die für konstante Partialdrücke gelten. Wir entnehmen den Ausführungen der ersten Vorlesung, dafs Partialdruck in Atmosphären und Konzentration in Molen pro Litern verknüpft sind durch

$$p = 0{,}0821\ Tc.$$

Indem wir nun in 28) die Konzentrationen als Mole pro Liter ansehen, ersetzen wir durch

$$\Sigma\nu' \cdot ln\, c' = \Sigma\nu' \cdot ln \frac{p'}{0{,}0821 \cdot T} = \Sigma\nu' \cdot ln\, p' - \Sigma\nu' \cdot ln\, T - \Sigma\nu' \cdot ln\, 0{,}0821.$$

Damit wird

$$-RT\Sigma\nu' \cdot ln\, c' = -RT\Sigma\nu' \cdot ln\, p' + RT\Sigma\nu' \cdot ln\, T + RT\Sigma\nu' \cdot ln\, 0{,}0821.$$

Nun ist aber

$$\sigma'_v - R\Sigma\nu' \cdot = \sigma'_p.$$

Der Ausdruck befremdet im ersten Augenblick durch das Vorzeichen. Wir würden erwarten, dafs der Wert $R\Sigma\nu' \cdot$ zu σ_v' sich addiert, um den Unterschied der spez. Wärmen bei konstantem Druck σ'_p zu liefern. Aber wir haben durch unsere Definition festgestellt, dafs die Molekülzahlen ν der beim Umsatz verschwindenden Stoffe negativ zu nehmen sind, während wir anderseits die Differenz der spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe als die positive Gröfse σ_v' bezeichnet haben. Diese Verschiedenheit des Vorzeichens bedingt, dafs $R\Sigma\nu'$ nun von σ_v' abgeht statt sich dazu zu addieren.

Mit Berücksichtigung davon geht 28) über in

$$A = Q_0 - \sigma_p' T ln\, T - \sigma'' T^2 - RT\Sigma\nu' \cdot ln\, p' + \text{konst.}'' \cdot T \quad 29)$$

Die Gröfse konst.'' ist eine Zusammenziehung von (konst. $- 4{,}95\,\Sigma\nu'$)[1]). Wir benützen die Formel 29) später bei allen Beispielen, bei denen die Molekülzahlen sich bei der Reaktion ändern. Dabei verwenden wir den Kunstgriff, die Änderung der

[1]) Der Wert $-4{,}95$ ist nichts anderes als die Ausrechnung von $R\,ln$ 0,0821, d. h. 4,56 log 0,0821. Würde man die Konzentration in Molen pro ccm rechnen, so würde man erhalten konst. $+ 4{,}56\,\Sigma\nu' \cdot \log 82{,}1 =$ konst.'' also konst. $+ 8{,}71\,\Sigma\nu'$.

Molekülzahlen möglichst klein zu machen, indem wir die Umsatzeinheiten möglichst klein nehmen. Wir schreiben z. B. statt

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

vielmehr

$$H_2 + {}^1/_2\,O_2 = H_2O.$$

Es hat das zunächst eine praktische am Eingang der vierten Vorlesung zu besprechende Bedeutung. Zugleich aber wird dadurch bewirkt, dafs die Konstante (konst.") der Formel 29) in allen Fällen einen kleinen Zahlenwert annimmt.

Bedeutung von A bei Benutzung der Partialdrucke.

Es ist sehr wesentlich zu beachten, dafs hier Partialdrucke lediglich auf Grund des Gasgesetzes in die Gleichung eingesetzt sind, welche für den Reaktionsablauf bei konstantem Volumen abgeleitet war. Diese formale Umbildung ändert an der Ableitungsbedingung nichts. So wenig wie zuvor bei 28) spielt jetzt bei 29) der äufsere Druck eine Rolle. Die Gröfse A, die wir mit Hilfe von 29) finden, bleibt also immer die maximale Arbeit bei konstantem Volumen.

Ist nun diese Arbeitsgröfse auch wirklich die, welche wir praktisch benötigen? Werden wir nicht angesichts der Tatsache, dafs unsere Gasreaktionen meist bei dem konstanten Druck von 1 Atm. geschehen, eine entsprechende Veränderung an der Formel vornehmen müssen? Die Frage beantwortet sich im Hinblick darauf verneinend, was wir im realen Falle als maximale Arbeit bestimmen wollen. Zwei typische Beispiele werden dies erläutern. Wir denken zunächst den Vorgang der Wasserdampfbildung im Gleichgewichte fortschreitend. Nach unserer Grundauffassung ist die Reaktionsenergie im Gleichgewichte Null. Dies pafst aber nur für die Reaktionsenergie, wenn die äufsere Arbeit nicht mitgerechnet wird. Denn die im Gleichgewichte bei konstantem atmosphärischem Druck fortschreitende Wasserdampfbildung verlauft unter Volumabnahme. Die Atmosphäre leistet die Arbeit pv gegen unser System, indem ein Mol ($-2\,H_2 - 1\,O_2 + 2\,H_2O$) verschwindet. Die im Gleichgewicht bei konstantem Druck von unserem System geleistete Arbeit hat also einen (negativen) Wert, nämlich: $-pv$. Betrachten wir den allgemeinen Fall statt des speziellen, so leistet die Gasreaktion bei isotherm reversiblem Ablauf unter konstantem atmosphärischem Druck im Gleichgewichte stets die Arbeit $pv\Sigma\nu'$. Halten wir die Definition fest, nach der die maximale Arbeit beim Gleichgewicht Null ist, so ist damit unmittelbar gegeben, dafs die Arbeit gegen den konstanten Druck der Umgebung nicht mitgerechnet, die Reaktion also bei konstantem Volumen gedacht ist.

Änderung der Formeln, wenn A anders definiert wird.

Aber welche Bedeutung würde die Berücksichtigung der Arbeit gegen den konstanten äufseren Druck haben, wenn wir sie vornehmen wollten?

Die Antwort findet man durch einen Blick auf die Grundformel

$$A = U - q,$$

die im Falle des Gleichgewichts wird

$$O = U - q.$$

Berücksichtigen wir die Arbeit gegen den konstanten äufseren Druck, so tritt links der Wert $pv\Sigma\nu'$ hinzu, wie wir gesehen haben. Die Änderung der Gesamtenergie wird aber, wie wir im Eingang dieser Vorlesung sahen, bei konstantem äufseren Druck ebenfalls um $pv \cdot \Sigma\nu'$ gröfser. Will man in die Reaktionsenergie A den Wert $pv\Sigma\nu'$ einzubeziehen und damit die Gleichgewichtsdefinition ändern, so hat man unserem Ausdruck 29) für die Reaktionsenergie auf der rechten Seite das Äquivalent von $pv \cdot \Sigma\nu'$ nämlich $RT\Sigma\nu'$ hinzuzuaddieren.

Wenn wir nicht Gleichgewichtszustände der Gase praktisch bestimmen, sondern Werte der Reaktionsenergie messen, so benutzen wir dazu, wie früher erwähnt, Gaselemente. Ein solches ist die Grovesche Knallgaskette. Sie liefert die maximale elektrische Energie A_e. Arbeitet sie bei konstantem Druck, so leistet uns, da ein Mol verschwindet ($-2\,H_2 - O_2 + 2\,H_2O$), die Atmosphäre aufserdem die Arbeit pv gegen das System. Bei Berücksichtigung derselben wäre also die maximale Arbeit gleich $A_e - pv$ oder allgemein $A_e + pv\Sigma\nu'$. Wollen wir dies als maximale Arbeit A der Kette auffassen, so müssen wir rechts in Gleichung 29) den Ausdruck $+ RT\Sigma\nu'$ zufügen. Es ist aber wesentlich einfacher, A_e als maximale Arbeit anzusprechen und dann die Gleichung ohne Änderung zu benutzen.

Alle bekannten Fälle kommen auf diese beiden Beispiele hinaus und darum scheidet die äufsere Arbeit gegen den atmosphärischen Druck zweckmäfsigerweise aus allen Betrachtungen aus.

Die Formeln 28) und 29) werden identisch, wenn $\Sigma\nu'$ gleich Null, die Molekülzahlen also auf beiden Seiten der chemischen Gleichung dieselben werden. Denn in diesem Falle ist $\Sigma\nu' \cdot ln\,c'$ gleich $\Sigma\nu' \cdot ln\,p'$.

III. Vorlesung.

Andere Ableitung der gewonnenen Beziehungen nebst Darlegung des Zusammenhangs mit Veränderungen fester Stoffe.

Wir haben in der ersten Vorlesung den Ausdruck

$$\frac{d\left(\frac{A}{T}\right)}{dT} = -\frac{Q_T}{T^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

kennen gelernt. Q_T war die Wärmetönung bei konstantem Volumen und T^0. Von diesem Ausdrucke gelangen wir zu den Formeln, die wir in der zweiten Vorlesung aus dem Entropiebegriff abgeleitet haben, sobald es uns gelingt die maximale Arbeit A als Funktion der Konzentrationsverhältnisse darzustellen.

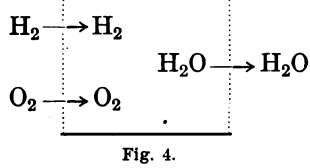

Fig. 4.

Die Vorstellung von van 't Hoff.

Diese Aufgabe hat van't Hoff[1]) mit Hilfe der Vorstellung eines Reaktionsraumes gelöst, den wir den Gleichgewichtskasten nennen wollen. In diesem Kasten herrscht beständig chemisches Gleichgewicht, während durch die linke Seitenwand die beim Umsatz verschwindenden Stoffe zugeführt, durch die rechte die

[1]) »Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts« von J. H. van 't Hoff, Ostwalds Klassiker Nr. 110, herausgegeben von G. Bredig, Leipzig 1900.

beim Umsatz entstehenden Stoffe abgeführt werden. Es ist also die linke Seitenwand, wie für den Fall der Wasserbildung in der Figur 4 dargestellt, nur für die beim Umsatz verbrauchten, die rechte nur für die beim Umsatz entstehenden Stoffe durchlässig. Auf diese Art können wir beliebige Mengen umgesetzt denken, ohne Arbeit zu leisten oder aufzuwenden, falls wir nur dafür sorgen, dafs die zutretenden und die abgeführten Stoffe stets die Konzentration besitzen, die ihnen im Gleichgewicht eigentümlich ist. Sind uns nun die Stoffe in irgend welchen anderen Mengenverhältnissen gegeben, und suchen wir ihre Reaktionsenergie bei diesen gegebenen Mengenverhältnissen, so bietet sich uns ein einfacher Weg.

Der Umweg durch den Gleichgewichtskasten als Mittel zur Bestimmung von A.

Wir können uns nämlich denken, dafs die zum Umsatz bestimmten Stoffe zunächst einzeln durch isotherme Volumenänderung unter Leistung maximaler Arbeit auf die Konzentration gebracht werden, die sie im Gleichgewichtskasten haben. Danach denken wir sie mit diesen Konzentrationen in den Gleichgewichtskasten eingeführt, dort ohne Leistung oder Aufwand von Arbeit umgesetzt und die entstehenden Stoffe mit der Gleichgewichtskonzentration abgeführt. Bringen wir dann letztere wieder mit Leistung maximaler Arbeit isotherm auf den Konzentrationszustand, der uns interessiert, so ist das Ergebnis dasselbe, als wenn wir den Umsatz ohne Konzentrationsänderungen und Gleichgewichtskasten direkt unter Leistung maximaler Arbeit bei der betreffenden Temperatur durchgeführt hätten.

Die maximale Arbeit ist unabhängig vom Weg.

Nun kann die maximale Arbeit nicht vom Weg abhängen, auf dem wir vom Anfangs- zum Endzustand gelangen. Wäre dies der Fall, so könnten wir auf dem einen Wege hin- auf dem anderen zurückgehend bei konstanter Temperatur einen Arbeitsüberschufs erhalten. Dieser Arbeitsüberschufs würde gewonnen werden, obwohl alles und jedes in den urprünglichen Zustand zurückkehrte. Dieser Satz hat etwas unmittelbar Einleuchtendes. Seine Wurzel liegt aber nicht da, wo man sie zunächst sucht, nämlich im Gesetz von der Erhaltung der Energie. Man erkennt nämlich bei näherer Überlegung leicht, dafs diese Arbeit nicht aus Nichts entstanden sein müfste, sondern aus Wärme hervorgegangen sein könnte, die sich bei konstanter Temperatur ohne irgend welche nebenläufige Veränderung in Arbeit verwandelte. Man kommt also nicht in Widerspruch mit dem Gesetz von der Erhaltung der Energie, wenn man einen solchen Vorgang für möglich erklärt. Warum er nach unserer Erfahrung trotzdem

für ausgeschlossen gelten muſs, wollen wir etwas näher betrachten.

Das Perpetuum mobile zweiter Art.

Wir wollen dazu einmal als möglich gelten lassen, daſs Wärme ohne irgend welche bleibende Veränderung bei konstanter Temperatur zu Arbeit wird. Eine solche Annahme bedeutet, daſs man die Erfindung eines Fahrzeuges für möglich hält, welches dem Meerwasser Wärme entnimmt, sie in Arbeit umsetzt, und, indem es durch Reibung die Arbeit wieder zu Wärme verwandelt, sie dem umgebenden Meere zurückgibt. Ein Schiff dieser Art wäre nicht weniger ein Perpetuum mobile wie ein Apparat, der Arbeit aus nichts erzeugte. Ostwald[1]) hat diese Art des perpetuum mobile die zweite genannt. Die Erfahrung sagt uns, daſs sie ebenso unmöglich wie die erste und bekanntere Art ist, bei welcher Arbeit aus nichts geschaffen wird.. Führen wir die Unmöglichkeit des perpetuum mobile erster Art, wie immer seine Ausführung gedacht sei, auf das Gesetz von der Erhaltung der Energie als gemeinsame Wurzel zurück, so können wir mit Boltzmann[2]) die gemeinsame Quelle der Unmöglichkeit aller Formen des perpetuum mobile zweiter Art in dem unveränderlichen Vorzeichen der Zeit erblicken, die nach unserer festen inneren Gewiſsheit nie rückwärts, sondern stets vorwärts geht. Wenn wir nach dem Grunde fragen, warum wir gewiſs sind, daſs wir nach dem Erwachen aus einem Schlafe die Welt und uns selbst stets älter und nie jünger vorfinden, so können wir zur Antwort nur geben, daſs der Ablauf der Dinge in unserer Welt eine feste zeitliche Richtung hat. In allen räumlichen Dingen bedarf die Richtung einer besonderen Prüfung. Wenn wir mit dem Gesicht nach vorwärts in einem Wagen einschlafen, so sind wir nach dem Erwachen keineswegs sicher, daſs wir voran gekommen sind. Der Wagen kann stillgestanden sein oder umgewendet und sich rückwärts bewegt haben. In räumlichen Dingen besteht also eine feste Richtung nicht. Das Bewuſstsein der festen zeitlichen Richtung ist ein Erfahrungsergebnis, welches seine Quelle lediglich in der Beobachtung hat, daſs nichts, was in der realen Welt geschieht, freiwillig vollständig rückgängig wird. Das Pendel, welches noch so fein aufgehängt ist, kommt langsam zur Ruhe und setzt sich danach ohne Anstoſs nie wieder in Bewegung. Nie wird Reibung negativ und bewirkt, daſs eine

[1]) Ostwald, Lehrbuch d. Allgem. Chemie II_1 474, Leipzig 1893.

[2]) Wied. Ann. 60 (1897) 392.

Maschine freiwillig angeht, indem sie die Lager abkühlt, in denen sie läuft und diese Wärme in Arbeit verwandelt. Gemischte Gase oder Flüssigkeiten entmischen sich niemals freiwillig, indem sie zu den höheren Konzentrationen zurückkehren, die sie vor der Vermischung besafsen. Warmes Wasser, das wir durch Vermischung von heifsem und kaltem bereitet haben, geht nie freiwillig in einen kalten und heifsen Anteil auseinander. Jeder einzelne dieser nach unserem Gefühl unmöglichen Vorgänge würde erlauben, ein Perpetuum mobile zweiter Art herzustellen, wenn er geschähe. Jedes Perpetuum mobile zweiter Art würde uns erlauben die Zeit umzukehren. Das Bild der Welt, in welcher die Zeit zurückschreitet, vermittelt unserem Auge ein Kinematograph, welcher rückwärts läuft. Unserer Phantasie wird es zugänglich, wenn wir uns denken, dafs wir uns von der Erde mit einer Geschwindigkeit entfernen könnten, welche jene des Lichtes übertrifft, so dafs die Bilder der Vorgänge unserer Welt in zeitlich verkehrter Folge — wie im umgekehrt laufenden Kinematographen — auf unser erdwärts gewandtes Auge fielen[1]).

Die Reaktionsenergie, abgeleitet aus der Vorstellung von van 't Hoff.

Kehren wir zu dem Arbeitsprozefs zurück, der zu unserer Betrachtung Anlafs gab, und verfolgen wir sein Ergebnis an Hand des Satzes, dafs die maximale Arbeit nicht vom Weg abhängt, zunächst im Falle der Wasserdampfbildung aus den Elementen, so werden wir zweckmäfsig von der Voraussetzung ausgehen, dafs die drei beteiligten Stoffe im Gleichgewichte bei T^0 die Konzentrationen c'_{H_2O}, c'_{H_2}, c'_{O_2} besitzen. Die Energie, die aus ihrem Umsatz bei T^0 der absoluten Skala in dem Falle zu gewinnen ist, dafs die Konzentrationen c_{H_2O}, c_{H_2}, c_{O_2} betragen, ist dann darstellbar als die algebraische Summe der drei Arbeiten, welche mit der Überführung der in der Gleichung

$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O$$

[1]) Die Entropielehre, angewandt auf die wirklichen, nicht idealen Vorgänge, lehrt, dafs bei allen den angeführten Beispielen (Reibung, Diffusion, Wärmeleitung) die Entropie aller beteiligten Gebilde in Summa wächst, während bei den umkehrbaren Prozessen, die wir allein behandeln, die Entropie eines einzelnen Gebildes zwar zu- oder abnimmt, die Entropie aller bei einem Vorgang irgend beteiligter Gebilde in Summa (wozu z. B. die Entropie umgebender Wärmebehälter oder diejenige der Atmosphäre zählt) dieselbe bleibt. Daher der Satz von Clausius, den wir S. 34 erwähnten und den wir übrigens schon bei W. Thomson (Phil. Mag. (4) 4, 304) seinem populären Inhalte nach ausgesprochen finden.

auftretenden Mengen von $2\,H_2$ und O_2 zu den Gleichgewichtskonzentrationen und der Rückführung von $2\,H_2O$ von der Gleichgewichtskonzentration c'_{H_2O} zur gegebenen Konzentration c_{H_2O} verknüpft sind. Nach unserer früheren Darlegung (s. S. 19) sind diese Arbeiten:

$$A_{(H_2)} = 2\,RT\ln\frac{c_{H_2}}{c'_{H_2}} \text{ für 2 Mole } H_2 \text{ von } c_{H_2} \text{ zu } c'_{H_2}$$

$$A_{(O_2)} = RT\ln\frac{c_{O_2}}{c'_{O_2}} \text{ » 1 » } O_2 \text{ » } c_{O_2} \text{ » } c'_{O_2}$$

$$A_{(H_2O)} = 2\,RT\ln\frac{c'_{H_2O}}{c_{H_2O}} \text{ » 2 » } H_2O \text{ » } c'_{H_2O} \text{ » } c_{H_2O}.$$

Die Summe ist

$$A = 2\,RT\ln\frac{c_{H_2}}{c'_{H_2}} + RT\ln\frac{c_{O_2}}{c'_{O_2}} + 2\,RT\ln\frac{c'_{H_2O}}{c_{H_2O}},$$

oder umgeformt

$$A = RT\ln\frac{c'^2_{H_2O}}{c'^2_{H_2}\cdot c'_{O_2}} - RT\ln\frac{c^2_{H_2O}}{c^2_{H_2}\cdot c_{O_2}}.$$

Den Quotienten

$$\frac{c'^2_{H_2O}}{c'^2_{H_2}\cdot c'_{O_2}} = K_c,$$

welcher für das Gleichgewicht bei T charakteristisch ist, heifst man die Gleichgewichtskonstante. Man kann nun den gewonnenen Ausdruck verallgemeinern, indem man beachtet, dafs

$$\ln\frac{c^2_{H_2O}}{c^2_{H_2}\cdot c_{O_2}} = \Sigma\nu'\ln c'$$

ist. Damit erhält man

$$A = RT\ln K_c - RT\Sigma\nu'\ln c' \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

Es ist zweckmäfsig, sich zu vergegenwärtigen, dafs man bei dieser ganzen Betrachtung genau so gut Partialdrucke wie Konzentrationen als Mafs nehmen kann. Der Ausdruck bleibt deshalb vollständig korrekt, wenn wir dafür schreiben

$$A = RT\ln K_p - RT\Sigma\nu'\ln p' \quad \ldots\ldots\ldots \quad 3)$$

Doch ist der Zahlenwert von K_p in diesem Falle gemeinhin ein anderer, wenn nicht zufällig $\Sigma\nu'$ gleich Null und darum der Wert $\Sigma\nu'\ln p'$ mit $\Sigma\nu'\ln c'$ auch dem Zahlenwerte nach übereinstimmt.

Mit Hilfe dieser Überlegungen finden wir

$$\frac{A}{T} = R\ln K_c - R\Sigma\nu'\ln c'.$$

Die Verknüpfung mit Helmholtz' Ausdruck.

Dies kann ohne weiteres in unsern früheren Ausdruck 1) eingesetzt werden und liefert

$$\frac{dR\ln K_c}{dT} - \frac{dR\Sigma\nu'\ln c'}{dT} = -\frac{Q_T}{T^2}. \quad \ldots \quad 4)$$

Das Glied $\frac{dR\Sigma\nu'\ln c'}{dT}$ aber ist in diesem Ausdruck Null, da weder R noch $\Sigma\nu'$, noch schliefslich irgend eine Konzentration sich dadurch ändern kann, dafs wir bei konstantem Volumen die Temperatur um dT ändern. Wir erhalten also, indem wir die Konstante R zugleich herausziehen,

$$\frac{Rd\ln K_c}{dT} = -\frac{Q_T}{T^2} \quad \ldots \quad 5)$$

dieser Ausdruck (5) hat durch van 't Hoff die gröfste Bedeutung gewonnen. Seine Integration liefert weiter

$$R\ln K_c = \text{const.} - \int \frac{Q_T}{T^2} dT \quad \ldots \quad 6)$$

oder

$$RT\ln K_c = \text{const. } T - T\int \frac{Q_T}{T^2} dT \quad \ldots \quad 7)$$

Indem wir mit 2) vergleichen, folgt

$$A = RT\ln K_c - RT\Sigma\nu'\ln c' = -T\int \frac{Q_T}{T^2} dT - RT\Sigma\nu'\ln c' + \text{const.}T.$$

Einführung des Kirchhoffschen Satzes.

Indem wir nun schliefslich für Q_T den Wert einführen, den uns der Kirchhoffsche Satz (siehe S. 49 Formel 3a) liefert, folgt:

$$A = -T\int \frac{Q_o + \sigma'_v T + \sigma'' T^2}{T^2} dT - RT\Sigma\nu'\ln c' + \text{const. } T. \quad 8)$$

oder schliefslich

$$A = Q_o - \sigma'_v T\ln T - \sigma'' T^2 - RT\Sigma\nu'\ln c' + \text{const. } T. \quad 9)$$

Partialdrucke an Stelle der Konzentrationen.

Wollen wir auf der andern Seite mit den Partialdrucken rechnen, so ergibt sich zunächst:

$$\frac{dR\ln K_p}{dT} - \frac{dR\Sigma\nu'\ln p'}{dT} = -\frac{Q_T}{T^2}$$

(Q_T ist wieder die Wärmetönung bei konstantem Volumen und T^0.) Nun ist $\frac{d\ln p'}{dT}$ nicht Null, da der Druck sich ändert, wenn wir bei konstantem Volumen erwärmen. Die Gröfse dieser Änderung ergibt sich aber leicht aus dem Gasgesetz:

$$\frac{d\ln p'}{dT} = \frac{d\ln RTc'}{dT} = \frac{d\ln R}{dT} + \frac{d\ln T}{dT} + \frac{d\ln c'}{dT}.$$

Von den drei Werten $\frac{d\,ln\,R}{d\,T}$, $\frac{d\,ln\,T}{d\,T}$ und $\frac{d\,ln\,c'}{d\,T}$ sind bei der Erwärmung bei konstantem Volumen alle Null aufser dem zweiten, und somit folgt:

$$\frac{d\,R\,ln\,K_p}{d\,T} - \frac{d\,R\,\Sigma\nu'\,ln\,T}{d\,T} = -\frac{Q_T}{T^2}.$$

Das aber ist

$$\frac{d\,R\,ln\,K_p}{d\,T} - R\,\Sigma\nu'\,\frac{1}{T} = -\frac{Q_T}{T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 10)$$

oder wenn wir die Glieder passend umstellen und zur besseren Verdeutlichung bei Q_T noch den Index (v) zufügen, der zeigt, dafs die Wärmetönung bei konstantem Volumen gemeint ist,

$$\frac{d\,R\,ln\,K_p}{d\,T} = -\frac{Q_{(v)\,T} + R\,T\,\Sigma\nu'}{T^2} = -\frac{Q_{(p)\,T}}{T^2}.$$

$Q_{(p)\,T}$ bezeichnet die Wärmetönung bei konstantem Druck und T^0.

Die Integration liefert uns

$$R\,ln\,K_p = \text{konst.} - \int \frac{Q_{(p)\,T}}{T^2}\,d\,T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 11)$$

Und durch Multiplikation mit T ergibt sich, wie zuvor

$$R\,T\,ln\,K_p = \text{konst.}\,T - T\int \frac{Q_{(p)\,T}}{T^2}\,d\,T \quad . \quad . \quad 12)$$

Weiter folgt ganz wie im zuvor erläuterten Falle

$$A = -\,T\int \frac{Q_{(p)\,T}}{T^2}\,d\,T - R\,T\,\Sigma\nu'\,ln\,p' + \text{konst.}\,T \quad . \quad 13)$$

Wir führen jetzt nach dem Kirchhoffschen Satze den Unterschied der spez. Wärmen bei konstantem Druck ein

$$Q_{(p)\,T} = Q_0 + \sigma'_p\,T + \sigma''\,T^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 14)$$

und erhalten

$$A = Q_0 - \sigma'_p\,T\,ln\,T - \sigma''\,T^2 - R\,T\,\Sigma\nu'\,ln\,p' + \text{konst.}\,T \quad 15)$$

Wir haben damit dieselben Ausdrücke wiedergewonnen, die unsere zweite Vorlesung uns kennen gelehrt hat. Flagrant tritt bei diesem neuen Ableitungswege hervor, dafs trotz der Einführung der Wärmetönung bei konstantem Druck ($Q_{(p)\,T}$) die äufsere Arbeit der Atmosphäre nicht berücksichtigt wird. Denn der Reaktionsablauf wird in dem Gleichgewichtskasten gedacht, dessen Wände wohl zum Teil durchlässig, aber nicht verschiebbar sind, der Atmosphäre also nicht gestatten, gegen unser System unter Arbeitsleistung vorzurücken oder vor ihm unter Arbeitsleistung zurückzuweichen.

Die thermodynamisch unbestimmt bleibende Konstante.

Vergleichen wir näher mit den Ausdrücken, die wir aus der Entropievorstellung in der zweiten Vorlesung gewonnen haben, so erscheint uns die Integrationskonstante dort in etwas anderem Lichte. Sie setzte sich nach den früheren Darlegungen im Falle der Formel 22a (S. 50) zusammen aus dem Unterschied der wahren spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe einerseits und der latenten Wärme der Reaktion anderseits, wenn diese bei $T = 1$ und ausgeglichenen Konzentrationen ($\Sigma \nu' \ln c'$ gleich Null) geschah. Diesen speziellen Wert der latenten Wärme bezeichnete dort der Buchstabe k. Diese Beziehuug tritt hier bei dem veränderten Ableitungsweg nicht mehr in die Erscheinung, läfst sich aber leicht erkennen, wenn wir die Werte T gleich 1 und $\Sigma \nu' \ln c'$ gleich Null einführen und damit aus 9) erhalten

$$A_1 = Q_0 - \sigma'' + \text{const.} \quad \ldots \ldots \quad 16)$$

Es ist nämlich nach der Grundformel (Vorlesung I S. 15)

$$A = U - q.$$

Bezeichnen wir jenen Wert der latenten Wärme q, der für $T = 1$ und $\Sigma \nu' \ln c' =$ Null gilt, wie früher mit k, so folgt

$$A_1 = U_1 - k.$$

Hier können wir dann für U_1 die Wärmetönung bei der absoluten Temperatur 1^0 einführen und erhalten

$$A_1 = Q_0 + \sigma'_v + \sigma'' - k \quad \ldots \ldots \quad 17)$$

Vergleichen wir dies mit 16, so ergibt sich alsbald der frühere Wert unserer Konstanten (Vorlesung II, 22a und 28)

$$\text{const.} = \sigma'_v + 2\sigma'' - k \quad \ldots \ldots \quad 18)$$

Andere Art der Verknüpfung.

Wir können aber schliefslich die ganze Betrachtung noch ein wenig anders führen. Wir können nämlich von dem Ausdrucke

$$A = U + T \frac{dA}{dT} \quad \ldots \ldots \quad 19)$$

ausgehen, indem wir einführen:

$$A = U + T \frac{dA}{dT} = Q_T + T \frac{dA}{dT} = Q_0 + \sigma'_v T + \sigma'' T^2 + T \frac{dA}{dT} \quad 20)$$

und den so entstehenden Ausdruck nach T bei konstantem Volumen differenzieren. Dies liefert[1])

$$\frac{dA}{dT} = \sigma'_v + 2\sigma'' T + T \frac{d^2A}{dT^2} + \frac{dA}{dT}$$

[1]) Wir werden aus dieser Beziehung späterhin (S. 80) noch einen besonderen Schlufs ziehen, den wir hier vorbereiten wollen. Wenn nämlich $T \frac{d^2A}{dT^2}$ gleich Null ist, so ist es auch der Unterschied der

oder

$$-T\frac{d^2A}{dT^2} = \sigma'_v + 2\sigma'' T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 21)$$

War $\sigma'_v + \sigma'' T$ (s. S. 49) der Unterschied der mittleren spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe zwischen O u. T bei konstantem Volumen, so ist $\sigma'_v + 2\sigma'' T$ der Unterschied der wahren spez. Wärmen (bei constanten Volumen) bei T^0. Formen wir um in

$$\frac{d^2A}{dT^2} = -\frac{\sigma'_v}{T} - 2\sigma'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 22)$$

und integrieren, so folgt 23):

$$\frac{dA}{dT} = -\sigma'_v ln\, T - 2\sigma'' T + f(v)^2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 24)$$

Nun läfst sich leicht an der Hand der Überlegungen van 't Hoffs zeigen, dafs die Funktion der Volumenverhältnisse $f(v)$ in dieser Gleichung bis auf eine Konstante x, die unbestimmt bleibt, übereinstimmt mit

$$-R\Sigma\nu' ln\, c'.$$

Wir erhalten also

$$\frac{dA}{dT} = -\sigma'_v ln\, T - 2\sigma'' T - R\Sigma\nu' ln\, c' - x.$$

---

spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe und umgekehrt, wie aus den Gleichungen 20) und 21) hervorgeht. Nun ist $\frac{d^2A}{dT^2}$ die Veränderung des Temperaturkoeffizienten bei wechselnder Temperatur. Wir schliefsen daraus, dafs dort, wo die spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe gleich sind, $\frac{dA}{dT}$ bei allen Temperaturen denselben Wert hat. Dort wo die spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe (bei konst. Volumen) gleich sind, ist es aber auch die Wärmetönung bei konstantem Volumen. Folglich bedeutet Konstanz der Wärmetönung bei konstantem Volumen auch Konstanz von $\frac{dA}{dT}$ bei allen Temperaturen. Schliefslich ist $-T\frac{dA}{dT}$ gleich der latenten Wärme q (s. S. 20). Ist $\frac{dA}{dT}$ konstant, so ist auch $\frac{q}{T}$ bei allen Temperaturen gleich grofs. Daraus folgt endlich: Ist die Wärmetönung konstant, so ist $\frac{q}{T}$ bei allen Temperaturen identisch.

[2]) Genau wie in der entsprechenden Ableitung Vorl. I Gleichung 23 erscheint hier statt der Integrationskonstante eine Funktion jener Variabeln, welche bei der Integration konstant gesetzt war; das ist hier eine Funktion der Volumen- oder Konzentrationsverhältnisse.

Durch Einsetzung in 20) folgt schliefslich

$$A = Q_0 - \sigma_v' T ln T - \sigma'' T^2 - R T \Sigma \nu' ln c' + (\sigma_v' - x) T \quad 24)$$

Durch Vergleich mit (9) und (18) erkennen wir, dafs x gleich $k - 2\sigma''$ ist. Der Ausdruck $(\sigma'_v - x)$ ist derselbe, den wir früher $(\sigma'_v + 2\sigma'' - k)$ nannten, und den wir in Formel 9) unter dem einfachen Zeichen const. erhielten. Dafs er formal anders aussieht je nach dem Ableitungsgange liegt an dem Umstande, dafs bei der Integration stets eine Konstante unbestimmt bleibt.

Die einzige Unbekannte bleibt also, wie wir schon in der zweiten Vorlesung sahen, die latente Wärme der Gasreaktion, wenn dieselbe bei der absoluten Temperatur $T = 1^0$ und bei ausgeglichenen Konzentrationen $(\Sigma \nu' ln c' = 0)$ fortschreitet oder richtiger fortschreitend gedacht wird. Wie diese Unbekannte mit dem Gradintervall der Temperaturskala zusammenhängt, wird der erneuten Darlegung nicht bedürfen.

Die Näherungsformeln.

Es bleibt uns jetzt übrig, jene Modifikationen kennen zu lernen, welche unsere Formeln für Zwecke praktischer Benutzung erfahren können. Denn da wir in Wirklichkeit oft recht wenig befriedigend über die Gröfsen der Wärmetönung oder der spez. Wärmen unterrichtet sind, so ist es von der allergröfsten Wichtigkeit zu wissen, was wir etwa ohne deren Kenntnis noch thermodynamisch folgern können.

Die Näherung von van 't Hoff.

Am wichtigsten ist die Betrachtung, welche van't Hoff an die Formel

$$R \frac{d ln K_c}{d T} = - \frac{Q_{(v)\,T}}{T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

geknüpft hat. Beachtet man nämlich, dafs die Wärmetönung (Q_T) bei konstantem Volumen stets nur langsame Änderungen mit wechselnder Temperatur erfährt, so kann man ohne Bedenken annehmen, dafs sie zwischen zwei leidlich nahe gelegenen Temperaturen T' und T'' den konstanten Mittelwert Q_m hat. Integriert man nun den Ausdruck (5) zwischen diesen Grenzen, so folgt

$$R ln K_{c\,(T'')} - R ln K_{c\,(T')} = Q_m \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'} \right)$$

oder

$$R ln \frac{K_{c\,(T'')}}{K_{c\,(T')}} = Q_m \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'} \right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 25)$$

Mit Hilfe der experimentellen Bestimmung von K_c bei den Temperaturen T' und T'' kann man also die mittlere Wärmetönung zwischen T' und T'' (bei konstantem Volumen) leicht finden.

Sind T'' und T' hohe Temperaturen, die nicht weit auseinander liegen, so kann der auf diese Art ermittelte Wert von Q_m erheblich von dem kalorimetrisch bei gewöhnlicher Temperatur gefundenen Wert der Wärmetönung (bei konstantem Volumen) verschieden sein. Der Vergleich beider Zahlen erlaubt uns dann die Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur zu erkennen und den Gang zu beurteilen, den der Unterschied der spez. Wärmen entstehender und verschwindender Stoffe mit der Temperatur nimmt. Das Mittel ist prinzipiell aufserordentlich wichtig, um die Änderung der spez. Wärmen mit der Temperatur zu bestimmen oder zu kontrollieren. Eine Realisierung durch Bodenstein werden wir beim Falle der Jodwasserstoffdissoziation kennen lernen. Praktisch hat diese Bestimmung ihre Schwierigkeiten, weil $K_{c(T'')}$ und $K_{c(T')}$ sehr genau ermittelt werden müssen.

Es ist nämlich $\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'}$ stets eine sehr kleine Zahl. Wenn T'' z. B. 1800°, T' aber 2000° der absoluten Skala bedeutet, so ist $\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'}$ gleich $\frac{1}{1800} - \frac{1}{2000}$, d. i. $5{,}55 \cdot 10^{-5}$. Die mittlere Wärmetönung, die wir in diesem Falle als die Wärmetönung, bei 1900° abs. ansprechen dürfen, ist also:

$$Q_m = \frac{R}{5{,}55 \cdot 10^{-5}} \; ln \; \frac{K_{c(1800)}}{K_{c(2000)}}$$

oder wenn wir dekadische Logarithmen einführen und für R den Wert 1,98 setzen:

$$Q_m = 0{,}829 \cdot 10^5 \log \frac{K_{c(1800)}}{K_{c(2000)}}$$

Nehmen wir nun beispielsweise an, dafs das Verhältnis der beiden Konstanten, das ja seinerseits aus einer Reihe experimenteller Bestimmungen nicht immer einfacher Art abgeleitet wird, um 10 % zu grofs gefunden wird, so wird Q_m bereits um $0{,}829 \cdot 10^5$ log. 1,1, d. h. um rund 2500 cal. unrichtig herauskommen. Ein Irrtum von dieser Gröfse macht aber jede Berechnung der Änderung der spez. Wärmen mit der Temperatur aus Q_m (Wärmetönung bei 1900° abs.) und der Wärmetönung bei gewöhnlicher Temperatur illusorisch.

Bei diesem Sachverhalt ist es natürlich, dafs man die Bestimmung von Q_m häufig nur zu der Kontrolle verwendet, ob die Werte von K_c bei den beiden Temperaturen im annähernd

richtigen Verhältnis stehen. Man weifs meist so viel über die spez. Wärmen, um wenigstens schätzen zu können, wie grofs die Wärmetönung bei einer anderen Temperatur sein kann. Ergibt sie sich aus den Gleichgewichtskonstanten dann nach (25) ähnlich dieser Schätzung, so werden die Gleichgewichtskonstanten jedenfalls annähernd im richtigen Verhältnis stehen, wodurch die Richtigkeit ihrer Bestimmung eine wesentliche Kontrolle erfährt.

Die in der theoretischen Physik gebräuchliche Näherung.

Während die Vernachlässigung der Änderung der Wärmetönung in einem engen Temperaturintervall ohne Bedenken ist, kann ihre Vernachlässigung bei allen Temperaturen schon erhebliche Fehler bedingen. Wir erhalten also eine minder gute Näherung mit dem Ausdrucke

$$A = Q_v - RT\Sigma\nu' \ln c' + \text{konst.}\quad T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 25a)$$

Der Ausdruck dient wesentlich zur Berechnung von Gleichgewichten, indem A gleich Null und $\Sigma\nu' \ln c$ gleich K_c gesetzt wird. Diese in der theoretischen Physik sehr gern benutzte Näherung, die z. B. Planck allen seinen Beispielen zugrunde legt[1]), hat eine interessante Begründung. Sie ruht auf der Vorstellung, dafs die spezifische Wärme der Verbindung bei konstantem Volumen sich additiv aus der spez. Wärme der Bestandteile zusammensetzt.

Der zugrunde liegende Annahme von Buff und Clausius.

Diese Vorstellung finden wir wohl zuerst bei Buff[2]) (1860) und im unmittelbaren Anschlusse daran bei Clausius[3]) (1861) entwickelt. Beide stützen sich dabei auf Regnaults Ergebnisse. Clausius gibt (l. c. und später nach Regnaults definitiven Zahlen berichtigt als Zusatz B zu seiner sechsten thermodynamischen Abhandlung[4]) eine Tabelle, in der er die Beobachtungsergebnisse mit den Werten zusammenstellt, die aus der Annahme folgen, dafs alle zweiatomigen Gase dieselbe spezifische Wärme bei konstantem Volumen haben, dafs ferner die dreiatomigen Gase 1½fach, die vieratomigen doppelt so grofse Werte der spez. Wärme bei konstantem Volumen haben usw. Die Übereinstimmung ist sehr unvollkommen. Die Abweichungen überschreiten gelegentlich 30% des Eigenwertes. Regnault[5]) steht deshalb der Auffassung, die Buff und Clausius vertreten, in seiner kritischen Betrachtung des Tatsachenmaterials skeptisch, wenn nicht ablehnend gegen-

[1]) Nähere Erläuterung siehe Vorlesung V S. 140.
[2]) Buff, Liebigs Ann. d. Chemie u. Pharm. 115 (1860) 301.
[3]) Clausius, Liebigs Ann. d. Chemie u. Pharm. 118 (1861) 106.
[4]) Abhandlungssammlung Bd. II, Braunschweig 1864, S. 286.
[5]) Mém. de l'Acad. de France 21 (1862).

über. Die Auffassung von Buff und Clausius ist zunächst eine Ausdehnung der Regel von Neumann (1831) und Kopp (1864), nach welcher sich die spezifische Wärme fester Verbindungen additiv aus der spezifischen Wärme der festen Bestandteile zusammensetzt, auf die Verhältnisse bei den Gasen. Vom Standpunkt der mechanischen Wärmetheorie stellt sie eine Anwendung des Berthelotschen Prinzipes dar, das wir am Schlusse der ersten Vorlesung besprochen haben. Zwar ist die Buff-Clausiussche Annahme, welche in Gleichung 25a zum Ausdruck kommt, wie man aus dieser Gleichung abliest, keine hinreichende Bedingung dafür, dafs Wärme (Q_v) und Arbeit (A) [bei ausgeglichenen Massenwirkungen, d. h. wenn $\Sigma \nu' \ln c'$ Null ist] übereinstimmen, und es bleibt vielmehr zwischen ihnen der Unterschied konst. T, aber es liegt auf der Hand, dafs das Verschwinden der Glieder $\sigma'_v T \ln T$ und $\sigma'' T^2$, welche in 25a weggelassen sind, eine notwendige Bedingung für die von Berthelot behauptete Übereinstimmung von Q_v und A darstellt. Vom Standpunkte der atomistischen Betrachtung, den Clausius einnimmt, hat die von Buff und ihm vertretene Vorstellung noch eine weitere Bedeutung. Clausius fragt nämlich nach der Wirkung, welche die Wärme, die man einem Gase zuführt, auf die Moleküle übt. Er teilt sie in einen Anteil, der nur erwärmend wirkt, und in einen solchen, der die innere Beschaffenheit des Moleküls ändert, indem er insbesondere auf den Molekularzusammenhang lockernd wirkt. Durch diese Teilung gelangt Clausius naturgemäfs zur Untersuchung des Grenzfalles, in welchem die Wärme nur auf den thermischen Zustand und gar nicht auf die molekulare Beschaffenheit der Gasteilchen wirkt. Für diesen Grenzfall kann er mathematisch die von Buff und ihm vertretene Vorstellung als richtig ableiten. Für Clausius gehört deshalb das additive Verhalten der spez. Wärme zum Charakter der vollkommenen Gase. Die Bedeutung der atomistischen Betrachtung für die thermodynamischen Fragen wird sehr verschieden angesehen. Unzweifelhaft sind mit ihrer Hilfe wichtige Entdeckungen gemacht worden, und Boltzmann[1]) hat gezeigt, dafs sich die mechanische Wärmetheorie auf atomistischem Boden mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung vollkommen darstellen läfst. Auf der anderen Seite gewährt die von Gibbs[2]), Helmholtz

Clausius' molekular-mechanische Vorstellung.

[1]) Vorlesungen über Gastheorie, II. Teil, Leipzig 1898.

[2]) Thermodyn. Studien, deutsch von Ostwald, Leipzig 1892.

(l. c.), Planck[1]) und Mach[2]) vorgenommene Abstreifung des atomistischen Gewandes den wärmetheoretischen Beziehungen eine zwingendere Beweiskraft und eine gröfsere Einfachheit, die insbesondere in Machs Darstellung zur Geltung kommt. Wenn man den atomistischen Boden aufgibt und nicht mehr die Eigenschaften und Bewegungen der unseren Sinnen unzugänglichen Moleküle, sondern nur noch die Wärme- und Arbeitsgröfsen der molaren Massen betrachtet, die der Beobachtung unmittelbar zugänglich sind, so verliert die Buff-Clausiussche Anschauung den Charakter eines Postulats, den sie bei Clausius besitzt, und erscheint lediglich als Erfahrungssatz. In diesem Sinne führt sie Planck in seine thermodynamischen Betrachtungen ein, während wir sie hier der Unvollkommenheit wegen, mit der die Erfahrung sie stützt, bei den allgemeinen Betrachtungen nicht benutzen. Historisch ist die erste Anwendung der Thermodynamik auf die Chemie unter Benutzung der Buff-Clausiusschen Näherungsannahme erfolgt. Auf die Anwendbarkeit der Wärmetheorie auf chemische Vorgänge hat Clausius nur im allgemeinen hingewiesen. Den grundlegenden Fortschritt von diesem gelegentlichen Hinweis zu erfolgreicher Durchführung der thermodynamischen Behandlung chemischer Fälle verdanken wir Horstmann[3]). Seine Entwicklungen entbehren noch der Vollkommenheit, welche später durch Gibbs, Helmholtz und van 't Hoff[4]) erreicht worden ist. Sie lehnen sich unmittelbar an Clausius' Ausführungen an und kommen wesentlich auf Gleichung 25a) hinaus. Es fehlt dabei nicht an dem Hinweis auf die Veränderlichkeit der Wärmetönung mit der Temperatur und deren Einflufs. Aber im Gedankenkreise von Clausius stehend, mufste Horstmann naturgemäfs dieser Möglichkeit eine untergeordnete Bedeutung beilegen. Es ist von erheblichem Interesse, die Ausführungen von Horstmann mit denen von Le Chatelier, die wir im Eingang der ersten Vorlesung erwähnten, zu vergleichen. Beide behandeln dieselben

Historisches zu Formel 25a.

[1]) Thermodynamik, 2. Aufl., Leipzig 1905.

[2]) Prinzipien der Wärmelehre, 2. Aufl., Leipzig 1900.

[3]) Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge, herausgegeben von J. H. van 't Hoff, Leipzig 1903 (Ostwalds Klassiker Nr. 137). Man vergl. die historische Anmerkung van 't Hoffs auf Seite 73 dieser Schrift.

[4]) Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts. Übersetzt und herausgegeben von Bredig. Leipzig 1900 (Ostwalds Klassiker Nr. 110).

Beziehungen und zum Teil dieselben Beispiele. Zwischen ihnen aber liegt ein halbes Menschenalter, während dessen namentlich Helmholtz und van 't Hoff der Anwendung der Thermodynamik auf die Chemie die Wege geebnet haben. Die Vorstellung von Buff-Clausius ist bei Le Chatelier nicht mehr vorhanden.

Die gröbste Näherung.

Führt man in die Gleichung 25a wie früher statt c den Ausdruck $\frac{p}{RT}$ ein, so folgt

$$A = Q_v + RT\Sigma\nu' \ln T - RT\Sigma\nu' \ln p' + \text{konst.}' \; T.$$

Betrachtet man das Glied $\ln T$ als konstant, was bei engen Temperaturgrenzen angeht, oder ist $\Sigma\nu'$ gleich Null, so kann man die Formel schreiben

$$A = Q - RT\Sigma\nu' \ln p' + \text{konst.}'' \; T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 26)$$

Diesen Ausdruck hat Bodländer[1]) benutzt. Indem man ihn für das ganze Gebiet der Temperaturen anwendet, bedient man sich einer Näherung, die wiederum unvollkommener ist als die vorige, sofern die Molekülzahlen auf beiden Seiten der chemischen Gleichung verschieden sind.

Für Q setzt man bei Bodländers Formel die Wärmetönung bei gewöhnlicher Temperatur. Ob man dabei die Wärmetönung bei konstantem Druck oder Volumen nimmt, macht nichts aus, da es sich nur um eine grobe Näherungsformel handelt und beide Werte bei gewöhnlicher Temperatur stets nahe zusammenliegen. Die dieser Näherung zugrunde liegende Vorstellung, dafs die spez. Wärmen der Gase bei konstantem Druck ein additives Verhalten zeigen, ist, wie schon Clausius betont hat, älter und unvollkommener als die von Buff und ihm vertretene Vorstellung, welche in 25a zum Ausdruck gelangt. Sie läfst sich insbesondere weder mit atomistischen Vorstellungen begründen noch mit Berthelots Prinzip vereinigen. So würde sich die Brauchbarkeit und Bedeutung von 26 auf die Fälle beschränken, in denen man mit Hilfe einer möglichst einfachen Interpolationsformel Arbeits- und Gleichgewichtswerte, die für gewisse Temperaturen beobachtet sind, für dazwischen liegende Punkte der Temperaturskala angenähert berechnen will, wenn sie nicht auf einem den Gasreaktionen innig verwandten Gebiet, nämlich bei jenen Dissoziationserscheinungen, bei welchen neben festen Stoffen ein einzelnes Gas beteiligt ist, eine empirische Wichtigkeit hätte.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie VIII (1902) 833.

Zur Erläuterung derselben fügen wir diesen theoretischen Betrachtungen einige Überlegungen hinzu, welche die Verhältnisse der Reaktionen fester Stoffe mit denen der Gase verbinden.

Die Mitwirkung fester Stoffe bei der Reaktion.

Überall, wo neben den Gasen feste Stoffe am Umsatz teilnehmen, können wir mit Hilfe ganz ähnlicher Ableitung dieselben Formeln gewinnen, die wir für Gasreaktionen gefunden haben. Wenn z. B. statt einer Gasreaktion ein Umsatz

$$a + b + c = d + e + f$$

studiert werden soll, wo c und f feste Stoffe sind, so denken wir uns, gerade wie im Eingang dieser Vorlesung ausgeführt wurde, einen Gleichgewichtskasten, der alle sechs Stoffe im Zustande des chemischen Gleichgewichtes enthält. Genau wie dort ausgeführt, speisen wir die gasförmigen Stoffe a und b mit der Gleichgewichtskonzentration ein und ziehen die gasförmigen Stoffe d und e ebenso ab. Der Umsatz schreitet dann im Gleichgewichtskasten ohne Arbeitsleistung so lange fort, als der Vorrat an den festen Stoffen c und f reicht, den wir unbegrenzt grofs denken können. Veränderlich sind hier nur die Konzentrationen der Stoffe a, b, d, e. Nur diese vier Stoffe können also durch isotherme Ausdehnung auf andere Konzentrationen gebracht werden. Danach finden wir für die Energie unserer Reaktion genau denselben Ausdruck (2) bzw. (3), in welchem nur die gasförmigen Stoffe nicht aber die festen in dem Gliede $\Sigma\nu' ln c'$ bzw. $\Sigma\nu' ln p'$ auftreten. Die weitere Behandlung des Falles ist Schritt für Schritt dieselbe wie bei gasförmigen Systemen. Nur für die Wärmetönung und die spezifischen Wärmen sind jetzt auch die festen Stoffe mitbestimmend[1]).

[1]) Hinsichtlich der spez. Wärmen der festen Stoffe ist hier eine Bemerkung zu machen. Die spezifische Wärme fester Stoffe bei konstantem Druck zu bestimmen bildet eine ebenso einfache Aufgabe, wie anderseits ihre spez. Wärme bei konstantem Volumen schwer zugänglich ist. Glücklicherweise kommt es auf die letztere, solange nur einheitliche feste Stoffe und nicht feste Lösungen veränderlicher Zusammensetzung zu betrachten sind, nicht an. Wir haben bei der Ableitung (Seite 21, 22) die Volumengröfsen konstant gesetzt, während wir um dT erwärmten, weil diese Erwärmung ohne Arbeitsleistung geschehen sollte. Auf diese Weise gewannen wir die Ausdrücke, die sich auf konstantes Volumen bzw. konstante Konzentrationen bezogen und in denen auch die spezifische Wärme bei konstantem Volumen auftrat. Nun dehnen sich aber die festen Stoffe im Vergleich mit den Gasen so wenig beim Erwärmen aus, dafs wir bei kleinem äufseren Druck

Die Spaltung des kohlensauren Kalkes.

Unter den einschlägigen Fällen beansprucht nun eine Gruppe für uns ein besonderes Interesse. Es sind dies die Dissoziationen, bei denen allein ein gasförmiger Bestandteil auftritt, wie z. B.

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Auf einen solchen Vorgang können wir unsere Überlegungen in folgender Art anwenden[1]). Wir denken uns Kalk neben kohlensaurem Kalk in einem Kasten, der sich auf hoher Temperatur befindet. Es wird in diesem Kasten ein gewisser Kohlensäuredruck K_p herrschen, der dem Gleichgewichte der drei Stoffe entspricht. Denken wir jetzt von den Wänden des Kastens eine für Kohlensäure durchlässig und ziehen wir diese Kohlensäure unter dem im Kasten herrschenden Druck heraus, so wird der Vorgang im Kasten stetig im Gleichgewichte, also ohne Arbeitsleistung, fortschreiten. Der Vorgang findet sein Ende nur durch Erschöpfung des Vorrates an kohlensaurem Kalk, den wir beliebig grofs denken können. Fragen wir nun nach der Reaktionsenergie A des Zerfalls von Kalziumkarbonat bei einem anderen Kohlensäuredruck p_{CO_2} so können wir uns zur Beantwortung vorstellen, dafs wir zunächst in der geschilderten Art das Karbonat ohne Arbeitsleistung unter Gewinn von Kohlensäure vom Drucke K_p zerlegen und diese Kohlensäure danach vom Drucke K_p isotherm und reversibel auf den Druck p_{CO_2} bringen. Dies liefert die Arbeit

$$A = RT\,ln\,K_p - RT\,ln\,p_{CO_2}$$

die mit der Reaktionsenergie des direkten Zerfalls, nach der gefragt war, identisch sein mufs, da die maximale Arbeit nicht vom

(z. B. 1 Atm.) die durch Zurückschiebung dieses Druckes bei der Ausdehnung geleistete Arbeit ruhig vernachlässigen dürfen. Wir können also die spez. Wärme der festen Stoffe bei konstantem Druck unbesorgt der spez. Wärme beim Wegfall der äufseren Arbeit gleichsetzen, die wir übrigens im Vakuum realisieren können. Damit aber wird ersichtlich, dafs uns für die Gasreaktionen, an denen feste Stoffe teilnehmen, bei kleinen Drucken (z. B. 1 Atm.) die spez. Wärme der festen Stoffe bei konstantem Volumen gleichgültig sein kann und immer die in gewöhnlicher Art bei konstantem Druck bestimmte spez. Wärme genommen werden darf.

[1]) Der oft theoretisch erörterte Fall bietet eine gewisse Komplikation, weil, wie Raoult Comp. Rend. 92 (1881) S. 189, 1110, 1457 gezeigt hat, die Erdalkalioxyde bei hoher Temperatur mit Kohlensäure basische Karbonate bilden. Wir gehen auf diese Seite der Sache nicht ein.

Wege abhängt, auf dem wir sie gewinnen. Ganz wie früher können wir nun den Zusammenhang dieser Reaktionsenergie mit der Zerfallswärme Q (bei konstantem Druck) ableiten und erhalten:

$$R\frac{d\ln K_p}{dT} = -\frac{Q_p}{T^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 27)$$

Wird nun die Zerfallswärme in erster Annäherung als unabhängig von der Temperatur angenommen, so erhalten wir weiter durch Integration:

$$R\ln K_p = \frac{Q_p}{T} + \text{konst.} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 28)$$

Diese Formel isf völlig gleichartig mit dem Ausdrucke, den wir früher (26) gewonnen haben, wie alsbald zu erkennen ist, wenn wir sie umformen in

$$O = Q_p - RT\ln K_p + \text{konst. } T \quad \ldots\ldots\ldots \quad 29)$$

wo der Wert O uns sagt, dafs bei dem Drucke K_p die Reactionsenergie verschwindet.

Die Bedeutung der Dissoziationsgleichgewichte für die Gasreaktionen.

Von dieser Formel kann man einen sehr nützlichen Gebrauch machen, wenn man die in ihr auftretende Konstante kennt. Man kann nämlich dann mit ihrer Hilfe von den Betrachtungen über Gasreaktionen auf solche zwischen festen Stoffen und Gasen übergehen. Nehmen wir an, dafs wir voraussagen wollen, ob ein gewisses Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure ein Metalloxyd, z. B. FeO bei T^0 reduzieren oder das entsprechende Metall (Fe) oxydieren wird, so können wir mit ihrer Hilfe zunächst denjenigen Partialdruck des Sauerstoffs berechnen, der mit Eisen und Eisenoxydul bei T^0 im Gleichgewichte ist. Kennen wir anderseits das Gleichgewicht

$$CO + O \rightleftarrows CO_2$$

insoweit, dafs wir wissen, welcher Sauerstoffdruck bei T neben den gegebenen Drucken von Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehen kann, so ist die Frage gelöst. Ist nämlich der Gleichgewichtsdruck des Sauerstoffs, der mit den gegebenen Mengen von Kohlenoxyd und Kohlensäure im Gase verträglich ist, höher als jener, der neben Eisen und Eisenoxydul bestehen kann, so wird Eisen unter Sauerstoffverbrauch oxydiert. Diesen Sauerstoff gibt die Kohlensäure her, die sich dabei in Kohlenoxyd verwandelt. Erneut man das Gasgemisch beständig, so läuft der Vorgang so lange weiter, bis alles Eisen verbraucht ist. Erneut man es nicht, so kommt er dann zum Stehen, wenn der Partialdruck der Kohlensäure so weit gesunken, jener des Kohlenoxydes so weit gestiegen ist, dafs der mit diesen Partialdrucken

nach dem Gasgleichgewicht verträgliche Sauerstoffpartialdruck zugleich mit Eisen und Eisenoxydul im Dissoziationsgleichgewichte ist. Hat man von Haus aus solche Partialdrucke von Kohlenoxyd und Kohlensäure, dafs der Partialdruck des Sauerstoffs, der daneben bestehen kann, den Dissoziationsdruck des Eisenoxyduls unterschreitet, so zerfällt letzteres, indem es Sauerstoff abgibt, der vom Kohlenoxyd aufgenommen wird. Dies geht bei Erneuerung des Gasgemisches bis zum völligen Verbrauch des Oxyduls, ohne Erneuerung des Gemisches so weit, bis die Partialdrucke der Kohlensäure und des Kohlenoxyds neben Sauerstoff vom Dissoziationsdruck des Oxyduls beständig sind.

Man kann dieselbe Betrachtung auf den Übergang des Eisenoxyduls in Eisenoxyd und auf den entsprechenden Übergang von Eisenoxydul in Eisenoxyduloxyd anwenden. Die genauere Untersuchung, die für diesen Fall durch Baur und Glaessner[1]) ausgeführt worden ist, ergiebt natürlich gewisse Abweichungen, weil die Näherungsannahme über die Wärmetönung nicht genügend genau ist, raubt aber der Formel (28) nicht ihre Bedeutung zu informatorischen Zwecken. Ganz gleichartige Überlegungen gelten für die Oxydations- bzw. Reduktionswirkung feuchten Wasserstoffs[2]).

[1]) Z. f. physik. Chemie 43 (1903) 354.

[2]) Unmittelbar hierher gehörige Fälle finden wir auch z. B. in dem Verhalten des Wasserstoffs zu Chlorsilber und Bromsilber, welches Jouniaux [Compt. Rend. 129 (1889) 883; 132 (1901) 1270; 133 (1901) 228] studiert hat. Dabei greift die Dissoziation des Halogenmetalls in Halogengas und Metall mit der umkehrbaren Bildung von Halogenwasserstoffsäuregas aus Halogengas und Wasserstoffgas zusammen. Wenn der Jodwasserstoffdruck irgend einer wäfsrigen Jodwasserstoffsäure, deren Jodwasserstoffgehalt zwischen 0,015 norm. und 0,167 norm. liegt, für gewöhnliche Temperatur bekannt wäre, so liefse sich aus Danneels elektrischen Messungen [Z. f. physik. Chemie 33 (1900) 442] leicht das entsprechende Gleichgewicht zwischen Jodsilber, Wasserstoff und Jodwasserstoff und weiterhin mit Hilfe der in der nächsten Vorlesung erörterten Messungen von Bodenstein über das Jodwasserstoffgleichgewicht das Dissoziationsgleichgewicht des Jodsilbers berechnen. Es sind hier ferner Pélabons [Ann. Chim. Phys. VII, 25 (1902) 365] Untersuchungen über das Verhalten des Wasserstoffs zu den Schwermetallsulfiden anzuführen, bei denen die Dissoziation von Schwefelmetall in Metall und Schwefeldampf mit dem Gasgleichgewicht zwischen Schwefeldampf, Schwefelwasserstoff und Wasserstoff zusammengreift. Hier wäre der Vergleich mit Bernfelds [Z. f. phys. Chemie 25 (1898) 46] Messungen an Schwefelmetallelektroden durchführbar.

Andere Beispiele.

Alle Reduktionswirkungen von Kohlenoxyd und Wasserstoff (oder technisch von Wassergas und Halbwassergas), alle Oxydationen durch Kohlensäure und Wasserdampf lassen sich so behandeln. Ja, wenn man näher zusieht, so erkennt man, dafs ein grofser Teil der Umsetzungen fester Stoffe mit Gasen in dieser Art auf Gasgleichgewichte und ein oder mehrere Dissoziationsgleichgewichte zurückzuführen sind. So können wir z. B. die Einwirkung von Kohlenoxyd auf geschmolzenes Ätznatron[1])

$$CO + 2\,NaOH \rightleftarrows CO_3Na_2 + H_2$$

wenn wir wollen, auffassen als ein Zusammengreifen der Dissoziation von Soda in Kohlensäure und Natriumoxyd und der Dissoziation von Ätznatron in Wasser und Natriumoxyd mit der »Wassergasreaktion«, wie folgendes Schema dartut.

$$\begin{array}{ccc} 2\,NaOH & & Na_2CO_3 \\ \downarrow\uparrow & & \uparrow\downarrow \\ CO + H_2O & \rightleftarrows & CO_2 + H_2 \\ + & & + \\ Na_2O. & & \end{array}$$

Wir können ferner z. B. den bekannten Sulfatprozefs nach Hargreaves

$$2\,NaCl + SO_2 + O + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HCl$$

auflösen in die beiden Dissoziationsgleichgewichte

$$2\,NaCl \rightleftarrows Na_2 + Cl_2$$
$$Na_2SO_4 \rightleftarrows Na_2O + SO_3$$

und in die beiden Gasgleichgewichte

$$SO_2 + O \rightleftarrows SO_3$$
$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows 2\,HCl + O$$

von denen das eine der Anhydridschwefelsäure-Fabrikation, das andere dem Deacon-Prozefs zugrunde liegt.

Analogie zum Verdampfungsvorgang.

Zwei feste Stoffe wie Kalk und kohlensaurer Kalk, die mit einem Gas (Kohlensäure) im Dissoziationsgleichgewichte stehen, wirken als Druckregulatoren auf dieses Gas. Sie nehmen es auf, wenn sein Druck zu steigen strebt und geben es ab, wenn er zu sinken sucht. Sie üben also dieselbe Wirkung, welche die Gegenwart des gasförmigen Stoffes in einer zweiten Formart z. B. im festen Zustand üben würde. In diesem Falle entspricht

[1]) Haber u. Bruner, Z. f. Elektrochem. X. (1904) 708.

der Dampfdruck des Gases auf das vollkommenste dem Dissoziationsdruck im früheren Falle. Die Verhältnisse sind deshalb ganz analog, wenn sich ein Gasgleichgewicht statt mit einem Dissoziationsgleichgewicht mit einer Verdampfung verknüpft. Ein Beispiel dieser Art hat Pelabon[1]) studiert. Es besteht in der umkehrbaren Bildung von gasförmigem Selenwasserstoff aus festem Selen und gasförmigem Wasserstoff. Dabei verknüpft sich das Gleichgewicht

$$\text{Selen}_{\text{fest}} \longrightarrow \text{Selen}_{\text{dampf}}$$

mit dem Gleichgewicht

$$\text{Se}\,\text{H}_{2\,(\text{gas})} \rightleftarrows \text{Se}_{\text{dampf}} + \text{H}_2$$

Ähnliche Studien besitzen wir über die Schwefelwasserstoffbildung aus flüssigem Schwefel und Wasserstoffgas.[2])

Die Dissoziationsgleichgewichte würden danach eine gleich ausführliche Behandlung rechtfertigen, wie die Gasgleichgewichte. Darauf können wir hier nicht eingehen. Wir begnügen uns, eine Seite der Sache, nämlich die Konstante der Nährungsformel (28) bei unveränderlicher Wärmetönung zu betrachten.

Die Konstante der Formel (28).

Wir haben Anhaltspunkte für den merkwürdigen Satz, dafs diese Konstante für sehr viele einfache Dissoziationsvorgänge, bei denen nur ein Gas neben festen Stoffen auftritt, einen ähnlichen Wert hat, welcher der Zahl 32 naheliegt. Die Formel (28) geht also für den Fall, dafs der durch K_p dargestellte Dissoziationsdruck des Gases in Atmosphären gleich eins wird, über in

$$-\frac{Q}{T} = \text{ca. } 32 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 30)$$

Die Zahl ist um etwa sieben Einheiten auf- und abwärts schwankend gefunden worden. Le Chatelier[3]), der auf diesen überraschenden Zusammenhang zunächst hinwies, ermittelt in den wenigen ihm zu Gebote stehenden Beispielfällen Werte, die unter 32 liegen. Forcrand[4]), der sich neuerdings damit befafst hat, vielfach etwas höhere.

Man fragt sich angesichts dieser Tatsache zunächst, ob die Übereinstimmung beim Zahlenwerte 32 an den spez. Wärmen oder an der Natur des Dissoziationsvorganges gelegen ist. Es

[1]) Z. f. phys. Chemie 26 (1898) 659.

[2]) Bodenstein, Z. f. phys. Chemie 29 (1899) 315 und Pelabon, l. c.

[3]) Ann. des Mines [8] 13 (1888) 157.

[4]) Ann. chim. Phys. (VII) 28 (1903) 384 u. 531.

empfiehlt sich dazu, den Dissoziationsvorgang ein wenig anders zu behandeln. Wir wollen dies am Schulfall der Dissoziation des kohlensauren Kalkes durchführen.

Die Dissoziation als Verdampfung betrachtet.

Man kann diese Dissoziation auffassen als den Übergang der Kohlensäure aus dem festen, gebundenen in den gasförmigen, freien Zustand. Sie ist dann dem Verdampfungsvorgang, mit dem wir sie schon vorher in Vergleich gestellt haben, auf das vollkommenste ähnlich. In der Tat können wir auch die Gleichung 27 ohne weiteres aus der Auffassung der Reaktion als Verdampfungsvorgang gewinnen. Nach Clapeyron und Clausius wird jeder Verdampfungsvorgang durch die thermodynamische Beziehung regiert:

$$q = T\,(v_a - v_b)\,\frac{dp}{dT} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 27\text{a})$$

Hier bezeichnet q die (latente) Wärme des Verdampfungsvorganges, welche beim Vorgang der Dampfbildung verbraucht wird, v_a das Volum im Gaszustand, v_b das Volumen im festen (bzw. flüssigen) Zustand und p den Dampfdruck bei T^0. Wärme und Volumina sollen für die Menge von 1 Mol gelten. Diese Gleichung auf unseren Vorgang angewandt, den wir schreiben können

$$CO_2\,\text{(fest, gebunden)} \longrightarrow \text{Verdampfung} \longrightarrow CO_2\,\text{(gasförmig, frei)}$$

muſs mit der Gleichung (27) gleichbedeutend sein, die wir aus einer anderen Auffassung desselben Vorganges gewannen. Zum Vergleiche überlegen wir, daſs wir die bei der Abspaltung der Kohlensäure freiwerdende Zerfallswärme in 27 Q_p, in 27a aber die bei demselben Vorgang verbrauchte Wärme q genannt haben. Es ist also q gleich $-Q_p$. Der Gleichgewichtsdruck, den wir in 27 mit K_p bezeichneten, heiſst in 27a p. Wir beachten ferner, daſs das Volumen v_b der festen, gebundenen Kohlensäure (d. i. der Unterschied der Raumerfüllung von 1 Mol festem Kalziumkarbonat und 1 Mol festem Kalk) Tausende von Malen kleiner als das Volumen v_a eines Moles gasförmiger Kohlensäure unter dem Gleichgewichtsdruck der Dissoziation ist. Die Differenz $v_a - v_b$ ist also von v_a nicht merklich verschieden. Die Kohlensäure aber gehorcht bei den Verhältnissen des Dissoziationsgleichgewichtes (d. h. bei den winzigen Drucken bei niederer und den mäſsigen Drucken bei hoher Temperatur) dem Gasgrundgesetz so gut wie vollkommen, so daſs wir v_a ersetzen dürfen durch RT/p. Damit erhalten wir aus 27a indem wir setzen

$$q = -Q_p \qquad v_b = 0 \qquad v_a = \frac{RT}{p} \qquad p = K_p$$

den Ausdruck

$$-Q_p = \frac{RT}{K_p} \cdot \frac{dK_p}{dT}$$

oder umgeformt

$$R\frac{dlnK_p}{dT} = -\frac{Q_p}{T^2}.$$

Dies aber ist mit 27 identisch.

Einführung des Kirchhoffschen Satzes beim Verdampfungsvorgang

Wir vertauschen nun zwecks Übergang zur integrierten Form die ungenaue Annahme konstanter Wärmetönung gegen den genaueren Ausdruck, welchen der Kirchhoffsche Satz liefert

$$Q_p = Q_0 + \sigma'_p T + \sigma'' T^2.$$

Der Unterschied der spez. Wärmen, welcher hier auftritt, ist der Unterschied der spez. Wärme eines Moles Kohlensäure im festen, gebundenen und im gasförmigen, freien Zustand. Die spez. Wärme der festen, gebundenen Kohlensäure ist uns leicht zugänglich. Denken wir uns, dafs wir einerseits ein Mol kohlensauren Kalk, anderseits ein Mol Kalk auf T^0 erhitzt in ein Eiskalorimeter fallen lassen und die Wärmeabgabe messen, so gewinnen wir die mittlere spez. Wärme des kohlensauren Kalks einerseits, des Kalks anderseits zwischen 273^0 abs. und T^0 (abs.). Die Differenz ist die mittlere spez. Wärme der gebundenen, festen Kohlensäure in diesem Intervall. Diese Versuche kann man bei verschiedenen Werten von T ausführen und damit die Werte der mittleren spez. Wärme der festen, gebundenen Kohlensäure in einem grofsen Gebiet finden. Man wird so einen Ausdruck $a + bT$ (dem eventuell noch ein Glied cT^2 hinzuzufügen ist, dessen Berücksichtigung wir der Einfachheit wegen unterlassen) für die mittlere spez. Wärme der festen, gebundenen Kohlensäure zwischen 0^0 (abs.) und T^0 ableiten können. Subtrahieren wir von diesem Ausdruck den Ausdruck $a' + b'T$ für die mittlere spez. Wärme von 1 Mol gasförmiger, freier Kohlensäure bei konstantem Druck, so erhalten wir die Werte σ'_p und $\sigma'' T^2$. Die mit Einführung dieser Gröfsen ausgeführte Integration liefert statt 28 den Ausdruck

$$RlnK_p = \frac{Q_0}{T} - \sigma_p' lnT - \sigma'' T + \text{konst.}$$

Die Einführung der Wärmetönung bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 290^0 abs.), die in der Gleichung 30 auftritt, kann wiederum nach dem Kirchhoffschen Satz erfolgen, indem man bildet

$$Q_{p\,(290)} = Q_0 + \sigma'_p \cdot 290 + \sigma'' \cdot 290^2.$$

Setzt man dies in die vorangehende Gleichung ein, die man zugleich für die Temperatur, bei welcher $R \ln K_p$ Null ($K_p = 1$) ist, umbildet, so erhält man

$$-\frac{Q_{p\,(290)}}{T} = -\sigma'_p\left(\ln T + \frac{290}{T}\right) - \sigma''\left(T + \frac{290^2}{T}\right) + \text{konst.} \quad 30a)$$

Die linke Seite ist in 30) und 30a) völlig identisch. Die rechte Seite von 30a) ist also erfahrungsgemäfs sehr allgemein gleich ca. 32. Betrachten wir nun die Beispiele, an denen man diese Tatsache zu prüfen pflegt, so sind es entweder Karbonate, die Kohlensäure abspalten, oder feste Hydrate, welche Wasserdampf abgeben, oder Ammoniakverbindungen, die Ammoniak verlieren, oder schliefslich Oxyde, deren Sauerstoff frei wird. Nun sind die spezifischen Wärmen im festen gebundenen Zustand nach Kopp[1]) für

O_2	CO_2	H_2O
8,0	9,8	8,6.

Für Stickstoff ist der Wert der Atomwärme im festen gebundenen Zustand unsicher; deshalb ist der Wert für Ammonik weggelassen. Die drei anderen Werte liegen den mittleren spez. Wärmen derselben Stoffe in Gasform (pro Mol bei konstantem Drucke zwischen 0^0 und T^0) nahe genug, um ohne Gefahr annehmen zu dürfen, dafs σ'_p und σ'' und folglich die damit behafteten Glieder von 30a) klein sind. So betrachtet, läuft die in 30) zum Ausdruck gebrachte Tatsache darauf hinaus, dafs bei dem Übergang

CO_2 (fest, gebunden) $\longrightarrow$ Verdampfung $\longrightarrow$ CO_2 (gasförmig, frei)

und bei analogen Reaktionen die Konstante der mafsgeblichen Formel (30a) einen übereinstimmenden Zahlenwert hat und dafs die Näherungsformeln (28) und (30) annähernd dieselbe Konstante aufweisen, weil die vernachlässigten Glieder in den zugänglichen Beispielfällen gerade klein sind.

Hängt der Zahlenwert von 32 aber mit dem Vorgang der Verdampfung zusammen, so ist es naheliegend, zu vermuten, dafs er sich auch bei der gewöhnlichen Verdampfung, also bei

CO_2 (fest, frei) $\longrightarrow$ Verdampfung $\longrightarrow$ CO_2 (gasförmig, frei)

wiederfinden und dort annähernd den Quotienten aus der Verdampfungswärme durch diejenige Temperatur darstellen wird,

[1]) Man sehe die Zusammenstellung bei Ostwald Allgem. Chem. I (1891) 982.

bei welcher der Dampfdruck des festen Stoffes gleich 1 Atm. ist. Das ist nun, wie Forcrand (l. c.) zeigt, wirklich der Fall.

Der Satz von den festen Reaktionen.

Zur Verdeutlichung kann man noch etwas anders vorgehen, indem man auf einen Satz zurückgreift, der die Reaktionen fester Stoffe mit festen Stoffen zu festen Stoffen betrifft. Wir wollen solche Reaktionen kurzweg »feste« nennen. Von »festen« Reaktionen läfst sich dann sagen, dafs Wärmetönung und maximale Arbeit sehr nahe übereinstimmen.

Dieser Satz ist prinzipiell einleuchtend, erstens weil nach der Regel von Kopp-Neumann die spez. Wärme einer festen Verbindung gleich der Summe der spez. Wärmen der verbindungsbildenden Atome ist. Nun ist ja jede chemische Reaktion nur eine Umordnung der Atome zu neuen Verbänden. Bewahren aber die Atome in allen Verbänden die gleiche spez. Wärme, so haben auch Ausgangs- und Endstoffe die gleiche spez. Wärme, und alle Unterschiede der spez. Wärme verschwindender und entstehender Stoffe entfallen. Zweitens aber entfallen bei den festen Reaktionen die Einflüsse der veränderlichen Konzentrationen, d. h. die Massenwirkungen. Bodländer[1]) hat den Satz in sehr anschaulicher Art auf Grund folgender Überlegung geprüft. Die gesättigte Lösung einer festen Verbindung ist mit ihr im Gleichgewichte. Es mufs deshalb ebensoviel Arbeit kosten, den Stoff in der gesättigten Lösung zu spalten wie ihn im festen Zustande zu spalten. Nun ist die gesättigte Lösung vieler fester Stoffe eine stark verdünnte; so z. B. die gesättigte Lösung von Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber in Wasser. Diese Salze sind in den gesättigten wässerigen Lösungen so gut wie ausschliefslich als Jonen vorhanden. Bezeichnen wir als Löslichkeit l des Salzes diejenige Anzahl Salzmole, welche 1 l der gesättigten Lösung enthält, so wird 1 l gesättigte wässerige Jodsilberlösung l Mole J Ag enthalten, wo l sehr klein ist. Wegen der so gut wie vollständigen Jonisation wird die Konzentration jedes der beiden Jonen (J' bzw. Ag') in der gesättigten Lösung ebenfalls l betragen. Die Arbeit, welche erforderlich ist, um die Jonen von der Konzentration l auf die Konzentration 1 (ein Mol pro Liter) zu bringen, ist bekannt. Die Arbeit, welche erforderlich ist, um die Jonen aus der Konzentration 1 in den festen, elementaren Zustand durch elektrische Abladung überzuführen, ist ebenfalls bekannt. Beide zusammen müssen nach dem Ausgangssatze

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 27 (1898) 55.

über die »festen« Reaktionen mit der negativ genommenen Bildungswärme, d. h. mit der Zerlegungswärme der festen Verbindung aus ihren festen Komponenten, übereinstimmen. Es mufs, mit anderen Worten gesagt, dieselbe Arbeit gewonnen werden können, wenn man die festen Komponenten direkt in die feste Verbindung überführt, oder wenn man sie erst in Jonen von der Konzentration 1 Mol pro Liter verwandelt und darauf umkehrbar bis zu jener Konzentration verdünnt, die der Löslichkeit ihrer Verbindung gleich ist. Diese Arbeit aber soll nach dem in Rede stehenden Satze gleich der Wärmetönung der »festen« Reaktion sein. Auf diese Art kann man die Löslichkeiten mit Hilfe des Satzes über die festen Reaktionen aus den Bildungswärmen der festen Stoffe und aus den elektrischen Kräften an passenden Elektroden berechnen, was Bodländer mit Erfolg getan hat.

Einen andere Stütze haben Haber und Tolloczko[2]) erbracht, in dem sie zeigten, dafs bei der Elektrolyse fester, ungeschmolzener Stoffe die Gegenkraft der Polarisation der Wärmetönung der Reaktion sehr nahe entspricht.

Dissoziation u. Verdamp ung quantitativ verknüpft durch den Satz von den »festen« Reaktionen.

Nehmen wir den Satz über die »festen Reaktionen« als gegeben, so können wir nun folgenden Gedankenweg einschlagen, um zu den Dissociationen und der bei ihnen nach (30) auftretenden Konstante ca. 32 zu gelangen. Wir wollen die Betrachtung nicht am allgemeinen Falle, sondern am speziellen Beispiel der Dissoziation

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

durchführen. Wir bilden zweimal ein Mol Kohlensäure von Atmosphärendruck aus kohlensaurem Kalk, einmal nämlich beim Siedepunkt der festen Kohlensäure und einmal dort, wo die Dissociationsspannung der Kohlensäure über dem kohlensauren Kalk-Ätzkalkgemenge 1 Atm. Druck entspricht. Beidemal gilt

$$A = U - q$$

nach unserer Grundformel. Wir führen nun die Näherungsannahme ein, dafs U, d. h. die Abnahme der Gesamtenergie, bei beiden Temperaturen denselben Wert hat. Eine früher angestellte Überlegung (S. 80, Anm. 1) erlaubt uns dann den Schlufs, dafs $\frac{q}{T}$ in beiden betrachteten Fällen denselben Wert haben wird. Die latente Wärme q des Vorganges beim Siedepunkt der festen Kohlensäure läfst sich nun sehr einfach finden, wenn wir den

[2]) Z. f. anorg. Chem. 41 (1904) 407.

dort stattfindenden Vorgang spalten in eine feste Reaktion, bei der Wärme und Arbeit nach der erläuterten Regel übereinstimmen, und in eine Verdampfung. Wir denken dies so, dafs zuerst das feste Karbonat in Kalk und feste Kohlensäure übergeführt wird, wobei die latente Wärme Null ist, und dafs danach die feste Kohlensäure unter Atmosphärendruck (Sdp. 194,8° abs.) verdampft. Die »Verdampfungswärme« ist gleich der gesamten latenten Wärme der umkehrbaren Kohlensäurebildung aus Kreide bei 1 Atm. Druck und 194,8° abs. Diese Wärme beträgt nach Favre[1]) — 6257 cal. (± 2% Fehler). Bei jener Temperatur anderseits, bei der das Karbonat im Gleichgewichte mit Kohlensäure von Atmosphärendruck steht, ist A gleich Null und die latente Wärme q gleich der Änderung der Gesamtenergie, welche wir durch die Wärmetönung des Dissoziationsvorganges messen. Diese beträgt — 42000 cal. Ist $\frac{q}{T}$ in beiden Fällen gleich, so folgt

$$\frac{6257}{194{,}8} = \frac{42\,000}{T_x}.$$

T_x bezeichnet die Dissoziationstemperatur, bei der der Kohlensäuredruck 1 Atm. erreicht. Bei dieser Ableitung ist die äufsere Arbeit gegen den atmosphärischen Druck auf Grund unserer früheren Überlegung (siehe S. 54) vernachlässigt, nach welcher A und U bei Berücksichtigung dieser äufseren Arbeit eine gleiche und darum für unsere Ableitung belanglose Vermehrung um $RT\Sigma\nu'$ erfahren. Doch bedarf es der Beachtung, dafs dabei für Kohlensäure von Atmosphärendruck bei ihrem Siedepunkt die Gültigkeit des Gasgrundgesetzes angenommen wird, was für diese tiefe Temperatur sicherlich nur eine rohe Näherung bedeutet.

Ob man bei unserer Überlegung statt des kohlensauren Kalkes ein anderes Karbonat zugrunde legt, mufs gleich bleiben, solange die Annahme genügend stimmt, dafs die spez. Wärme der Kohlensäure bei konstantem Druck die gleiche ist, wenn die Kohlensäure an die Base als Karbonat gebunden oder wenn sie frei als Gas besteht. Ohne diese Annahme kann Übereinstimmung nicht erwartet werden, da nach der Theorie $\frac{q}{T}$ nur in diesem einzigen Falle für jeden fest gegebenen Kohlensäuredruck —

[1]) Ann chim. Phys. (5) 1, 250 (1874). Behn (Drudes Annalen 1 (1900) 270) findet 142,4 cal. pro Gramm, womit sich der Wert pro Mol auf 6265,6 cal. berechnet.

hier den Druck von 1 Atm. — denselben Wert bei allen Temperaturen bewahrt. Der Wert $\frac{6257}{194,8}$ beträgt, wie man durch Ausführung der Division leicht feststellt, 32,12. Ist die Dissoziationswärme geteilt durch 32 gleich der Temperatur T_x, bei welcher der Kohlensäuredruck eine Atmosphäre erreicht, so berechnet sich T_x für einige Karbonate wie folgt:

	Wärmen	$\frac{\text{Wärmen}}{32} = T_x$	$T_x - 273^0 = t_x$ ° C
$AgCO_3$	16500 (?)	513	240
$CaCO_3$	42000	1312	1039
$BaCO_3$	55900	1747	1474
Na_2CO_3	89960	2811	2538

Belege für (30). Von diesen Zahlen stimmt die erste mit der Beobachtung von Joulin[1]), der t_x zu ca. 225° C bestimmte, die zweite mit der Beobachtung von Debray, der t_x gegen 1000° C fand. Die dritte findet Forcrand im Einklang mit der Wahrnehmung, dafs das Baryumkarbonat bei der stärksten Glut eines Gasofens zerlegt wird. Die vierte bringt Forcrand damit in Zusammenhang, dafs Soda äufserst stabil gegen die stärkste Hitze ist. (Das ist übrigens nicht so gewifs als es nach Forcrand scheint, da man beim Glühen der Soda Gewichtsverluste findet. Bekanntlich ist dies der Grund, warum man bei der Titerstellung mit Soda vorschreibt, diese Normalsubstanz nur so weit zwecks Trocknung zu erhitzen, dafs sie noch nicht zum Glühen kommt.) Le Chatelier (l. c.) hat für t_x bei Kalziumkarbonat ziemlich abweichend von Debray 812° C beobachtet. Bei dem Silberkarbonat ist die Dissoziationswärme unsicher. Sehr scharf ist also die Übereinstimmung nicht, aber sie beruht auf einleuchtenden Zusammenhängen und erscheint natürlich. In analoger Art zeigt Forcrand, dafs für zahlreiche Ammoniakdoppelsalze, die in der Hitze Ammoniak abspalten, die Dissoziationswärme geteilt durch die Temperatur, bei der das Ammoniak 1 Atm. Druck über dem Salze hat, dieselbe Zahl gibt wie die Verdampfungswärme festen Ammoniaks, geteilt durch den Ammoniaksiedepunkt unter Atmosphärendruck. Dasselbe zeigt Forcrand von der Dissoziationswärme eines kristallwasserhaltigen Salzes ($SrCl_2 6H_2O$) und der Temperatur, bei welcher der Wasserdampfdruck dieses Salzes 1 Atm. beträgt im Vergleich mit der Verdampfungswärme des Eises und der Siedetemperatur des Wassers.

[1]) Ann. chim. Phys. (4) 30 (1873) 276.

Beziehung zu Troutons Regel.

Dafs also die Konstante der Näherungsformel 30) nahe dem Quotienten aus der Verdampfungswärme und Siedetemperatur des Stoffes liegt, der bei der Dissoziation gasförmig auftritt, lehrt uns, dafs diese Konstante ihre Quelle wesentlich in der Änderung der Formart hat, die bei der Dissoziation an dem gasförmig werdenden Stoffe eintritt, und dafs bei dem Übergang fest-gasförmig bei sehr verschiedenen Stoffen allgemein etwa 30 T_x cal. an Wärme verbraucht werden, wenn T_x die Temperatur des Siedens unter Atmosphärendruck ist.

Diese Tatsache erinnert uns an einen Satz, den Desprez und Pictet in unvollkommener Art, später präziser Trouton als Regel entwickelt haben, danach für die homogenen Flüssigkeiten die (absolute) Siedetemperatur unter Atmosphärendruck dividiert in die Verdampfungswärme (in Grammkalorien) ebenfalls eine Konstante, und zwar gleich ca. 21 ist. Dieser Satz findet, wie van 't Hoff[1]) ausführt, seine Erklärung in der atomistischen Theorie der übereinstimmenden Zustände von van der Waals. Die Ausdehnung der Regel von Desprez-Pictet-Trouton auf den Übergang fest-gasförmig durch Forcrand lehrt uns, dafs die Beziehungen von latenter Wärme und Änderungstemperatur der Formart noch allgemeinere Regelmäfsigkeiten besitzen, die eine Ausdehnbarkeit jener Theorie auf den festen Zustand möglich erscheinen lassen. Vielleicht dienen dieselben dazu, den Begriff der Entropie deutlicher zu machen, denn jene Zahl 32 bzw. im Falle der Desprez-Pictet-Troutonschen Regel 21 ist nichts anderes als die Entropieänderung bei der Änderung der Formart unter 1 Atm. Druck. Die Bedeutung der Entropieänderung für die einfachsten Veränderungen der Stoffe ist danach eine augenscheinliche.

[1]) Vorlesungen, II. Aufl., 1903, S. 52; vergleiche dazu Nernst, Theoretische Chemie, IV. Aufl., S. 328; an beiden Stellen sind zahlreiche Beispiele gegeben. Andere Beispiele siehe bei Forcrand l. c. und bei Traube, Berl. Ber. 31 (1898) 1562. Forcrands Bedenken gegen van 't Hoffs Deutung scheinen mir nicht schwerwiegend.

IV. Vorlesung.

Beispiele, bei denen die Reaktion ohne Änderung der Molekülzahl verläuft.

Wir wollen nun die Anwendung der gewonnenen Beziehungen an einigen Beispielen vornehmen.

Allgemeine Bemerkungen.

Dabei ist eine allgemeine Bemerkung voranzuschicken.

Alle Reaktionen, die wir behandeln, sind umkehrbar. Man kann sie also alle in zwei Richtungen schreiben, z. B.

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

oder

$$2\,HCl = H_2 + Cl_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

Je nachdem wir die eine oder die andere Richtung zugrunde legen, erhalten wir für die Wärmetönung einen positiven oder negativen Wert. Ferner hängt es von der Richtung ab, die wir wählen, was wir als Gleichgewichtskonstante definieren. Im Falle der Salzäurebildung und -Zerlegung können wir z. B. entweder

$$\frac{C^2_{HCl}}{C_{H_2} \cdot C_{Cl_2}} \quad \text{oder} \quad \frac{C_{H_2} \cdot C_{Cl_2}}{C^2_{HCl}}$$

als Gleichgewichtskonstante ansehen. Jenes entspricht der Gleichung (1), dieses der Gleichung (2). Unsere Wahl ist hier vollkommen frei. Die Literatur zeigt keinen feststehenden Gebrauch. Ich wähle deshalb ein für allemal die Bildungsreaktion als Ausgangspunkt, also im vorliegenden Falle Gleichung 1).

Auf diese Art erscheinen in den Gleichgewichtskonstanten stets die Verbindungen im Zähler, die Bestandteile im Nenner. Die Wärmetönungen sind danach stets die Bildungswärmen, nicht die Zerfallswärmen.

Eine einfache Konsequenz davon ist, dafs hohe Gleichgewichtskonstanten weitgehende Vereinigung, niedrige erheblichen Zerfall erkennen lassen. Bedeutung hoher und niedriger Werte der Gleichgewichtskonstante.

Eine zweite Freiheit besteht hinsichtlich der Molekülzahlen. Die Bildungsgleichung der Salzsäure kann man schreiben:

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$$

oder

$$^1/_2 H_2 + {}^1/_2 Cl_2 = HCl.$$

In jenem Falle bezieht sich die Bildungswärme auf zwei Mole Salzsäure, in diesem Falle auf eines; in jenem Falle ist die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{C^2_{HCl}}{C_{H_2} \cdot C_{Cl_2}},$$

in diesem ist sie

$$\frac{C_{HCl}}{C^{1/2}_{H_2} \cdot C^{1/2}_{Cl_2}}.$$

Beides ist gleich zulässig.[1]) Ich bevorzuge die zweite Form, weil dadurch die Gleichgewichtskonstanten bequeme Werte erhalten. Ich glaube diesen Nutzen nicht gering anschlagen zu sollen. Man übersieht in manchen wichtigen Fällen, wie bei der Schwefeltrioxydbildung wertvolle Beziehungen mit einem Blick, wenn die Zahlen der Gleichgewichtskonstante niedrige handliche Werte haben.[2]) Wahl der Molekülzahlen.

Wir wollen zunächst Fälle betrachten, bei welchen die Reaktion ohne Änderung der Molekülzahl verlauft. Es ist dann gleich, ob wir mit Partialdrucken oder Konzentrationen oder Volumprozenten rechnen und für die thermodynamisch unbestimmte Konstante, die wir in der zweiten und dritten Vorlesung besprochen haben, wird sich am ehesten der Wert Null erwarten lassen.

[1]) Im ersten Falle stellt die Gleichgewichtskonstante direkt den Quotienten aus den Geschwindigkeitskonstanten der Bildungs- und Zerfallreaktion dar, im zweiten die Wurzel aus diesem Quotienten. Der didaktische Vorteil, den man im ersten Falle für die vergleichende Betrachtung der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtsverhältnisse gewinnt, erscheint mir nicht sehr wesentlich. Rechnerisch lassen sich die Wurzeln mit Hilfe der Tabelle sehr bequem behandeln, welche in die fünfstelligen Logarithmentafeln von F. Gaufs (Halle 1905) aufgenommen ist.

[2]) Man vergleiche damit z. B. die Angaben in Lunge, Sodaindustrie, 3. Aufl. Bd. 1 S. 950, wo die Gleichgewichtskonstante für den Schwefeltrioxydprozefs bei 515° und 465° in Zahlen gegeben ist, die zwischen 10 und 100 Millionen liegen.

Die Unterschiede der spez. Wärmen verschwindender und entstehender Gase sind hier bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen dieselben. Die Gröfsen σ'_p und σ'_v sind also gleich und der unterscheidende Index kann wegbleiben.

Klassifikation der betrachteten Fälle.

Wir betrachten drei hierher gehörige Fälle, nämlich:

1. die Bildung von Stickoxyd aus den Elementen,
2. die Bildung von Chlor-, Brom-, Jod-Wasserstoffsäuregas aus den Elementen,
3. die Wassergasreaktion.

Der erste und besonders der dritte Fall haben erhebliches technisches Interesse. Bezügliche Betrachtungen können indessen erst in der Schlufsvorlesung Platz finden.

Was die spez. Wärmen anlangt, so lassen sich die an diesen Reaktionen beteiligten Gase in zwei Klassen teilen. Stickoxyd, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd weisen bei gewöhnlicher Temperatur nur unerhebliche Unterschiede der spez. Wärme auf und zeigen gemeinsam schwache Anstiege der Werte mit der Temperatur. Die dreiatomigen Gase Wasserdampf und Kohlensäure zeigen untereinander und mehr noch gegenüber den zweiatomigen Gasen erhebliche Abweichung, sowohl hinsichtlich der Werte bei gewöhnlicher Temperatur, als hinsichtlich des Temperaturzuwachses, der gröfser als bei den genannten zweiatomigen Gasen ist. Die Halogenwasserstoffgase stehen den anderen zweiatomigen Gasen sehr nahe, die Halogene hingegen gehören mit Kohlensäure und Wasserdampf in eine Klasse.

Fall I: Stickoxydbildung.

Für die Luftverbrennung zu Stickoxyd hat Nernst[1]) das Gleichgewicht

$$^1/_2\,N_2 + {}^1/_2\,O_2 \rightleftarrows NO$$

bei zwei Temperaturen genauer, bei zwei anderen Temperaturen ungefähr festgestellt.

Nernst gibt für die Zusammensetzung im Gleichgewicht

T	% N_2	% O_2	% NO	$\frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$	$\lg^{10} \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$	$R\,ln \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$
[1811	78,92	20,72	0,37]	0,0091	— 2,039	— 9,296
2033	78,78	20,58	0,64	0,0159	— 1,799	— 8,203
2195	78,61	20,42	0,97	0,0242	— 1,616	— 7,369
[3200	76,6	18,4	5]	0,1331	— 0,876	— 3,995

[1]) Göttinger Nachrichten 1904, 261.

Das Verhältnis $\frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$, welches die Gleichgewichtskonstante K darstellt, und der Wert, den der dekadische Logarithmus dieses Verhältnisses hat, schliefslich das in der Rechnung immer wiederkehrende Produkt $R \cdot ln \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$ ist hier zugefügt. Die minder sichern Werte stehen in Klammern.

Wir können zunächst die Vermutung zugrunde legen, dafs die spez. Wärmen von N_2, O_2 und NO miteinander übereinstimmen, da nach einer allgemeinen Regel die spez. Wärmen schwer kondensierbarer zweiatomiger Gase einander sehr nahe stehen. Dann wäre die Wärmetönung bei allen Temperaturen dieselbe, die Berthelot bei gewöhnlicher Temperatur zu

$$N + O = NO - 21\,600 \text{ cal.}$$

gefunden hat. Thomsensche Werte gehen auf 21 500 cal. Die nächste Vermutung ist dann, dafs die Gleichung (Vorlesung 2 S. 46) die einfachste Gestalt

$$A = Q - RTln \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

annimmt, wo A im Gleichgewichte Null ist. Zur Prüfung stellen wir die Werte $\frac{Q}{T}$ neben die eben tabellierten Werte $Rln \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$.

1	2	3	4
T	$\frac{Q}{T}$	$Rln \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$	Differenz von 3 und 2
[1811	— 11,877	— 9,296	+ 2,581]
2033	— 10,625	— 8,203	+ 2,422
2195	— 9,841	— 7,369	+ 2,472
[3200	— 6,750	— 3,995	+ 2,755]

Wie man sieht, besteht keine Übereinstimmung. Wir müssen der Formel 3) vielmehr ein Glied $+ 2{,}45 \cdot T$ hinzufügen, um die Nernstschen Beobachtungen zu befriedigen.

Wärmetönung und spezifische Wärmen.

Um zu prüfen, ob nicht doch ein Unterschied der spez. Wärmen anzunehmen ist, berechnen wir mit Hilfe der Formel 25) (S. 64) die Wärmetönung zwischen 2033° und 2195° der absoluten Skala aus den gefundenen Werten der Gleichgewichtskonstante und erhalten

$$Q_m \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right) = RlnK' - RlnK''$$

$$Q_{(2114)} = - 23\,000 \text{ cal.}$$

Der Unterschied gegen die bei gewöhnlicher Temperatur beobachtete Wärmetönung ist klein.[1]) Immerhin deutet er auf ein Gröfser-Negativwerden der Wärmetönung mit der Temperatur. Ein solches mufs nach dem Kirchhoffschen Satze eintreten, wenn die spez. Wärme von NO gröfser als die eines Gemisches seiner Bestandteile ist. Ein Unterschied der spez. Wärmen von diesem Vorzeichen bedingt, dafs die thermodynamisch unbestimmte Konstante, die wir eben zu $+2{,}45$ setzten, sich dem Wert Null nähert, den sie z. B. dann annimmt, wenn wir diesen Unterschied als unabhängig von der Temperatur annehmen und ihn schätzen:

$$\sigma' = -0{,}31.$$

Dann erhalten wir zunächst für die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt $Q_0 = -21\,500$ cal. Damit berechnet sich folgende Tabelle:

1	2	3	4	5	6	7
T	$\frac{Q_0}{T}$	$R ln \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$	$ln\, T$	$\sigma' ln\, T$	Summe 3 und 5	Differenz 2 und 6
1811	$-11{,}828$	$-9{,}296$	7,493	$-2{,}323$	$-11{,}619$	0,209
2033	$-10{,}581$	$-8{,}203$	7,609	$-2{,}359$	$-10{,}562$	0,020
2195	$-9{,}800$	$-7{,}369$	7,853	$-2{,}434$	$-9{,}803$	0,003
3200	$-6{,}722$	$-3{,}995$	8,062	$-2{,}499$	$-6{,}494$	0,228

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dafs die Annahme einer Verschiedenheit der spez. Wärmen

$$^1/_2 c_{N_2} + {}^1/_2 c_{O_2} + 0{,}31 = c_{NO},\ \sigma' = -0{,}31$$

den Ausdruck

$$A = Q_0 - \sigma' T ln\, T - RT ln \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$$

mit den Nernstschen Beobachtungen in Einklang bringt.

Beobachtungsdaten über die spez. Wärmen.

Die aus den Werten der Wärmetönung geschöpfte Vermutung, dafs σ' einen negativen Wert hat, wird weiterhin dadurch

[1]) Die Verläfslichkeit des Wertes $Q_{(2114)}$ hängt, abgesehen von der Genauigkeit der Gleichgewichtskonstanten, noch wesentlich von der Sicherheit der Temperaturbestimmung ab. Die Temperatur ist photometrisch bestimmt, wie in der letzten Vorlesung erläutert wird. Die dabei benutzte Annahme, dafs der Anstieg der Gesamthelligkeit mit der Temperatur des strahlenden Körpers der 14. bzw. 13. Potenz der Temperatur folgt, ist nicht so sicher, dafs die Temperaturen bis auf wenige Grade verbürgt wären. Ein Grad Fehler bei der höheren Temperatur (2195 cal) ändert aber Q_m um mehr als 100 cal.

gestützt, dafs Regnault, der die spez. Wärme aller drei Gase in der Nähe der Zimmertemperatur bestimmt hat, in der Tat einen Unterschied von demselben Vorzeichen und entsprechender Gröfsenordnung gefunden hat.

Wir entnehmen die bezüglichen Zahlen der Zusammenstellung von Berthelot[1]).

$$\begin{aligned} {}^1/_2 c_{p(O_2)} &= 3{,}48 \\ {}^1/_2 c_{p(N_2)} &= 3{,}42 \\ \hline & 6{,}90 \end{aligned} \qquad c_{p(NO)} = 6{,}96$$

Die Differenz beträgt — 0,06 cal. statt der angenommenen — 0,31. Mehr läfst sich über den Unterschied der spezifischen Wärmen nach Lage unserer experimentellen Kenntnisse nicht angeben Namentlich wissen wir gar nichts darüber, wie ein solcher Unterschied sich etwa mit der Temperatur ändert. Für spätere praktische Benützung empfiehlt sich unter diesen Umständen, den Ausdruck

$$A = Q - RTln \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} + 2{,}45\, T.$$

vorerst festzuhalten.

Zum zweiten Fall übergehend, betrachten wir zunächst die Reaktion:

$$Cl_2 + H_2 = 2\,HCl.$$

Fall IIa: Salzsäurebildung.

Für diesen Vorgang hat Dolezalek[2]) mafsgebliche Daten bei der Temperatur von 30° C dadurch gefunden, dafs er die elektromotorische Kraft einer Chlorelektrode und einer Wasserstoffelektrode gegen einander mafs, welche in Salzsäure von bestimmter Chlorwasserstoffgasspannung tauchten. Bei der Betätigung dieser Kette verschwinden Chlorgas und Wasserstoff-

[1]) Berthelot, Thermochimie, Lois et Données, 2 Bände, Paris 1897. Dieses Werk bildet zusammen mit Ostwalds Thermochemie (Lehrbuch der Allg. Chemie, Bd. II, Teil I, 1893) die Hauptsammelstelle thermochemischer Daten. Eine Tabelle der spez. Wärme der Gase findet sich bei Berthelot, l. c. Bd. I S. 57. In der sechsten Vorlesung sind die spez. Wärmen nach Regnault tabellarisch zusammengestellt. Der Vergleich, um den es sich im Texte handelt, ist übrigens schon von Regnault selbst (Mem. Inst. de France 26 (1862) 303, 311, 322) ausgeführt worden.

[2]) Ztschr. f. phys. Chemie 26 (1898) S. 334.

gas, während Chlorwasserstoff entsteht. Es ist gleichgültig, ob wir den entstandenen Chlorwasserstoff gelöst oder gasförmig denken, sofern wir ihm nur als Gas jenen Partialdruck beilegen, welcher dem Gleichgewichtdruck des Chlorwasserstoffgases über der Lösung entspricht. Die Gasdrucke des Chlors und des Wasserstoffes sind bei den Dolezalekschen Versuchen nicht mit Schärfe bestimmt. Wir machen indessen jedenfalls keinen nennenswerten Fehler, wenn wir annehmen, dafs sie einzeln gleich dem Drucke einer Atmosphäre abzüglich den Tensionen des Wasserdampfes und des Chlorwasserstoffgases über der Salzsäure waren. Denn beide Gase wurden bei gewöhnlichem Drucke zugeleitet. Nun ist der Wasserdampfdruck über reinem Wasser bei 30° C gleich 31,5 mm oder 0,0414 Atm. Über den benutzten Salzsäurelösungen ist er jedenfalls geringer. Da eine kleine Abweichung von 0,01 Atm. für die folgenden Rechnungen zahlenmäfsig nichts ausmacht, so wollen wir ihn für alle Salzsäuren zu 0,02 Atm. setzen. Wir bilden dann den Ausdruck $\frac{p_{HCl}}{p_{Cl_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2}}$, indem wir die von Dolezalek gefundenen Werte des Partialdruckes p_{HCl} von dem Werte 0,98 subtrahieren und die bezügliche Zahl als den Partialdruck des Chlors und als den ihm gleichen Partialdruck des Wasserstoffs (in Atm.) einsetzen. Wir vereinigen in der Tabelle die Normalität der benutzten Salzsäure, den Partialdruck des Salzsäuregases, den eben erläuterten Wert $\frac{p_{HCl}}{p_{Cl_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2}}$ und schliefslich den Wert von $RT\,ln\,\frac{p_{HCl}}{p_{Cl_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2}}$, ausgedrückt in cal. für $T = 303^0$ der absoluten Skala, gemäfs Dolezaleks Ergebnissen. Wir führen weiter die elektromotorische Kraft der Ketten an, so wie sie Dolezalek gefunden hat, und den Wert der Reaktionsenergie A für die Bildung eines Mols HCl, welcher sich aus dieser elektromotorischen Kraft in Volt durch Multiplikation mit 23110 in kalorischem Mafse ergibt. (Die Zahl 23110 ist das Produkt aus der Anzahl der Coulombs, welche gemäfs dem Faradayschen Gesetze bei der Bildung eines Mols HCl in der Kette bewegt werden [d. i. 96540], und dem Umrechnungsfaktor, welcher das Produkt aus Volt und Coulomb d. i. Joules in g cal. verwandelt. Dieser Faktor ist 0,2394[1]).

[1]) Die letzte Stelle ist unsicher. Die physikalisch-technische Reichsanstalt rechnet ihn neuerdings 0,239.

1	2	3	4	5
Normalität der HCl	p_{HCl} Atm.	$\frac{p_{HCl}}{p_{Cl_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}}$	$RT ln \frac{p_{HCl}}{p_{Cl_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}}$	E in Volt
4,98	$0{,}316 \cdot 10^{-3}$	$0{,}31 \cdot 10^{-3}$	— 4849	1,190
6,43	$0{,}908 \cdot 10^{-3}$	$0{,}89 \cdot 10^{-3}$	— 4215	1,147
11,20	0,175	0,217	— 912	1,005
11,62	0,249	0,341	— 647	0,999
12,14	0,412	0,725	— 192	0,981
12,25	0,443	0,825	— 116	0,974

6	7
$A = E \cdot 23110$ cal.	$A + RT ln \frac{p_{HCl}}{p_{Cl_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}}$
27 501	22 652
26 507	22 292
23 226	22 314
23 087	22 440
22 671	22 479
22 509	22 393

Eine Unvollkommenheit der elektrischen Messung, welche Dolezalek anführt, läfst die Werte der sechsten Kolumne einzeln betrachtet bis zu einem Betrage von 118 cal. unsicher erscheinen. Bilden wir zunächst versuchsweise den Ausdruck

$$A = Q - RT ln \frac{p_{HCl}}{p_{Cl_2}^{1/2} \, p_{H_2}^{1/2}},$$

so können wir den calorimetrisch gemessenen Wert der Wärmetönung mit der Summe $A + RT ln \frac{p_{HCl}}{p_{Cl_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2}}$ vergleichen. Diese Summe ist als letzte Spalte in die Tabelle aufgenommen. Die Zahlen dieser Spalte führen auf den Mittelwert 22428 cal., während die calorimetrisch ermittelte Wärmetönung den Wert 22000 cal. nach Berthelots und Thomsens übereinstimmender Angabe besitzt. Es ist also ein kleiner Unterschied vorhanden. Ob man auf ihn irgend Gewicht legen soll, ist sehr zweifelhaft. Der geringe Unterschied bedingt indessen bei der niedrigen Temperatur von 303° absolut, dafs eine Konstante von 1,34 anzunehmen ist, wenn wir die Beobachtungen ohne Rücksicht auf die spez. Wärmen darstellen durch

$$A = 22000 - RT ln \frac{p_{HCl}}{p_{Cl_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}} + 1{,}34 \, T \; . \; . \; . \; . \; 4)$$

Die Beobachtungen von Dolezalek werden mit dieser Formel befriedigt.

Chlorwasserstoffspaltung bei hoher Temperatur.

Verwendbare Beobachtungen bei hoher Temperatur über das Gleichgewicht fehlen. Wohl haben Mallard und Le Chatelier[1]) einige Chlorknallgasexplosionen im geschlossenen Gefäfs ausgeführt und aus den auftretenden Drucken Schlüsse gezogen. Irgendeine sichere Kenntnis der Dissoziation gewähren indessen diese Beobachtungen nicht. Henry St. Claire-Deville konnte mit einer sehr geistreichen Versuchsanordnung, auf die wir in der nächsten Vorlesung zurückkommen, dem sogenannten kaltwarmen Rohr, spurenweise Dissoziation bei 1300° C qualitativ nachweisen. Victor Meyer und Langer[2]) zeigten qualitativ dasselbe bei 1700° C, indem sie die Salzsäuredichte in einem Platingefäfse bestimmten. Dabei entwich der Wasserstoff, für den Platin bei so hoher Temperatur sehr durchlässig ist, durch die Wände und Chlor blieb teils als solches, teils als Platinchlorid zurück. Wie weit die Dissoziation geht, läfst sich aus diesem Versuch nicht schliefsen. Unsere Formel 4 ergibt für 2000° absolut, d. h. 1727° C, also für annähernd dieselbe Temperatur, die Victor Meyer und Langer benutzten, einen sehr kleinen Zerfall. Setzen wir nämlich A für den Gleichgewichtszustand gleich Null und T gleich 2000° absolut, so erhalten wir

$$R ln \frac{p_{HCl}}{p_{Cl_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}} = \frac{22000}{2000} + 1{,}34 = 12{,}34.$$

Daraus berechnet sich für 100 Volumteile unveränderter Salzsäure 0,2 Volumteile Chlor und ebensoviel Wasserstoff. (Vom Drucke ist dieses Gleichgewicht wie alle diejenigen Gasgleichgewichte, bei denen die Anzahl der entstehenden und verschwindenden Mole gleich ist, unabhängig, da sich die Mafsfaktoren aus Zähler und Nenner des logarithmischen Gliedes wegheben.) Victor Meyer und Langer haben die Dissoziation bei 1700° viel höher geschätzt. Doch läfst ihre Beobachtung sich auch ohne diese Annahme verstehen, wenn, wie als sehr wahrscheinlich anzunehmen ist, die Geschwindigkeit sehr grofs ist, mit der sich das Dissoziationsgleichgewicht herstellt.

---

[1]) Annales des Mines (1883), IV. Abschnitt, Teil D.

[2]) Victor Meyer und Langer,' Pyrochem. Untersuchungen, Braunschweig 1885, S. 67.

Genaueren Erörterungen steht der Mangel zureichender Kenntnisse über die Werte der spezifischen Wärme der beteiligten Gase im Wege. Einfluſs der spez. Wärmen.

Benutzen wir die Werte von Regnault und Strecker nach Wüllners[1]) Zusammenstellung, so ist in der Nähe der Zimmertemperatur

$$\begin{array}{rl} {}^1/_2\, c_{H_2} = 3{,}41 & \\ {}^1/_2\, c_{Cl_2} = 4{,}08 & \qquad c_{HCl} = 7{,}08 \\ \hline ({}^1/_2\, c_{H_2} + {}^1/_2\, c_{Cl_2} = 7{,}49) & \end{array}$$

Sämtliche Werte gelten bei konstantem Druck. Danach übertrifft die wahre spez. Wärme der verschwindenden Stoffe jene des entstehenden Chlorwasserstoffgases bei gewöhnlicher Temperatur um 0,41. Doch weichen Regnaults direkte Bestimmungen der spez. Wärme des Chlors von den Daten Streckers, die indirekt ermittelt sind, recht merklich ab. Indessen erscheint unzweifelhaft, daſs der Unterschied der spez. Wärmen bei gewöhnlicher Temperatur positiv ist. Mit steigender Temperatur wird dieser Unterschied gröſser positiv, weil bei höheren Temperaturen nach Berthelots (Thermochimie S. 85) und nach Mallards und Le Chateliers (l. c.) übereinstimmender Angabe die spez. Wärme des Chlors stark diejenige von Chlorwasserstoff übersteigt, welche der des Wasserstoffs immer ähnlich bleibt.

Um uns wenigstens im ungefähren über die Bedeutung zu unterrichten, welche dieser Unterschied der spez. Wärmen besitzt und um zu sehen, inwieweit sich bei seiner Berücksichtigung die Dolezalekschen Messungen mit der Vorstellung vertragen, daſs die thermodynamisch unbestimmte Konstante den Wert Null hat, greifen wir auf die in der zweiten und dritten Vorlesung entwickelten Ausdrücke (S. 54 Gleichung 28, bzw. S. 60, Gleichung 9) zurück. Es ist für solche Vergleiche oft bequem, wenn man Q_0 in der Formel

$$A = Q_0 - \sigma'_v\, T ln\, T - \sigma''\, T^2 - R\, T \Sigma \nu' ln c' + \text{konst.}\ T$$

durch $Q_T - \sigma'_v T - \sigma''\, T^2$ ersetzt. Man kann dann $\sigma'_v T$ mit $\sigma'_v\, T ln\, T$ zusammenziehen und erhält beispielsweise im vorliegenden Falle

$$A + \sigma'_v T(1 + ln\, T) + 2\sigma''\, T^2 + R\, T ln \frac{p_{HCl}}{p_{Cl_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}} = Q_T + \text{konst.}\ T. \quad 5)$$

[1]) Wüllner, Experimentalphysik, 5. Aufl., Bd. III, 554 (1896).

Nimmt man nun für den Unterschied beim absoluten Nullpunkte σ'_v einen kleinen negativen Wert, etwa — 0,25, und für den Unterschied des Temperaturzuwachses σ'' einen mäfsigen positiven Wert von etwa 0,001, so ergibt sich erstens der Unterschied der wahren spez. Wärmen bei gewöhnlicher Temperatur nach Vorzeichen und Zahlenwert übereinstimmend mit den angeführten Beobachtungsergebnissen. Man findet zweitens mit Hilfe der calorimetrisch bestimmten Wärmetönung und der früher aus Dolezaleks Messungen berechneten Gröfsen die thermodynamisch unbestimmte Konstante in (5) zu (annähernd) Null. Schliefslich berechnet sich damit für den Gleichgewichtszustand bei 2000° abs. eine um ein geringes gröfsere Dissoziation wie mit Hilfe der Formel 4). Gegen die Annahmen über σ'_v und σ'' kann eingewandt werden, dafs Strecker keinen deutlichen Unterschied des Verhältnisses der beiden spez. Wärmen $c_p : c_v$ bei Chlor zwischen 17° C und 343° C konstatierte, als er die von diesem Verhältnis abhängige Schallgeschwindigkeit in Chlorgas untersuchte. Doch sind die Streckerschen Werte nur von bescheidener Genauigkeit, und der von Strecker daraus gezogene Schlufs, dafs die spez. Wärme des Chlorgases von 17° bis 343° C konstant bleibt, ist mit dem von Mallard und Le Chatelier bei höherer Temperatur gefundenen aufserordentlich starken Anstieg der spez. Wärme des Chlorgases mit der Temperatur zu unverträglich, um auf diesen Einwand Gewicht zu legen. Man kann hier wie im vorigen Falle nur sagen, dafs die Tatsachen mit einem Nullwert der Konstante keineswegs unvereinbar sind. Bewiesen wird ein solcher aber, wie wir (Vorlesung II, S. 47) erwähnten, allerdings durch diese Beobachtungen nicht. Für eine weitere Benutzung in der nächsten Vorlesung wollen wir der Einfachheit wegen die Gleichung 4) festhalten, zumal dort nur Temperaturen von einigen hundert Grad in Betracht kommen.

Fall IIb: Bromwasserstoffbildung.

Genau wie beim Chlorwasserstoff liegen die Verhältnisse beim Bromwasserstoff, über dessen Bildungsenergie Messungen von Bodenstein und Geiger[1]) vorliegen. Die Betrachtung darf hier darum etwas abgekürzt werden. Bodenstein und Geiger haben bei 30° C Ketten

$$Br_2 — Br\,H — H_2$$

gemessen, indem sie Bromwasserstofflösungen von 0,9291 bzw. 0,8250 bzw. 0,7849 g Br H im ccm verwandten, denen (auf der

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 49 (1904) 70.

einen Seite) kleine Mengen Brom (annähernd 10 g pro Liter) zugesetzt waren. Die Dampfdrucke des Bromwasserstoffs und Broms wurden in denselben Lösungen bei derselben Temperatur bestimmt. Es wurde auch festgestellt, dafs der Bromwasserstoff-Dampfdruck über der reinen Säure von jenem über der bromhaltigen Säure nicht nennenswert abwich. Ferner wurde der Druck des benutzten Wasserstoffgases gemessen. Die Werte p dieser Drucke in mm Hg, die beobachteten Werte für die Kraft der Kette (EMK) in Volt, die daraus berechnete Reaktionsenergie der Bildung von 1 Mol Br H Gas (EMK · 23 110) in Grammkalorien sind in der Tabelle vereinigt. Nach unseren theoretischen Überlegungen ist für die Reaktion

$$^1/_2\,Br_2 + {}^1/_2\,H_2 \rightleftarrows Br\,H$$

die Reaktionsenergie bei Berücksichtigung des Unterschiedes der spez. Wärmen:

$$A = Q_0 - \sigma'_v\,T ln\,T - \sigma''\,T^2 - RT\,ln\,\frac{p_{BrH}}{p_{Br_2}^{1/2}\cdot p_{H_2}^{1/2}} + \text{const.}\,T \quad . \quad 6)$$

Führen wir hier (wie zuvor Seite 93) aus Zweckmäfsigkeitsgründen gemäfs

$$Q_T = Q_0 + \sigma'_v\,T + \sigma''\,T^2$$

den Wert Q_T ein, so erhalten wir

$$A = Q_T - \sigma'_v\,T\,(1 + ln\,T) - 2\,\sigma''\,T^2 - RT\,ln\,\frac{p_{BrH}}{p_{Br_2}^{1/2}\cdot p_{H_2}^{1/2}} + \text{const.}\,T.$$

Setzen wir hier für T die von Bodenstein und Geiger benutzte absolute Temperatur von 303° und für die Wärmetönung bei dieser Temperatur den Betrag von 12 200 cal., der die Mitte hält zwischen der Angabe von Berthelot (12 300) und der Zahl, welche Ostwald aus Thomsens Untersuchungen ableitet (12 100), so folgt

$$A = 12200 - 6{,}714\cdot 303\cdot\sigma'_v - 2\cdot(303)^2\cdot\sigma'' - 1382\log^{10}\frac{p_{BrH}}{p_{Br_2}^{1/2}\cdot p_{H_2}^{1/2}} + 303\cdot\text{const.}$$

Die Werte des logarithmischen Gliedes dieser Formel sind in die Tabelle als vorletzte Spalte, die Werte

$$A + 1382\log^{10}\frac{p_{BrH}}{p_{Br_2}^{1/2}\cdot p_{H_2}^{1/2}}$$

als letzte Spalte aufgenommen. Das Mittel aus diesen Werten ist, wie man sieht, (mit kleiner Abrundung) 12 800 cal.

	p_{HBr} mm Hg	p_{Br_2} mm Hg	p_{H_2} mm Hg	EMK Volt	A cal.	$RT\ln\frac{p_{BrH}}{p_{BrH}^{1/2}\cdot p_{H_2}^{1/2}}$ A	$+RT\ln\frac{p_{BrH}}{p_{Br_2}^{1/2}\cdot p_{H_2}^{1/2}}$
1)	12,0	0,682	742,5	0,573	13242	— 373	12869
2)	2,25	1,509	753,6	0,625	14444	— 1625	12819
3)	1,19	1,448	760,6	0,636	14698	— 1997	12701

Vernachlässigung des Unterschiedes der spez. Wärmen.

Bilden wir

$$A - Q_T + RT\ln\frac{p_{BrH}}{p_{Br_2}^{1/2}\cdot p_{H_2}^{1/2}} = -\sigma'_v T(\ln T + 1) - 2\sigma'' T^2 + \text{const. } T$$

so entnehmen wir der Tabelle in Berücksichtigung der Wärmetönung Q_T von 12200 cal., dafs der Wert der linken Seite 600 cal. beträgt. Setzen wir dies ein, dividieren den Ausdruck danach mit 303 (wobei wir 600/300 = 2 setzen) und stellen die Glieder um, so folgt:

$$\text{const.} - 2 = 6{,}714\,\sigma'_v + 606\cdot\sigma''.$$

Nehmen wir zunächst σ'_v und σ'' als Null, so folgt

$$\text{konst.} = 2$$

und wir erhalten wie bei der Salzsäure die Näherung

$$A = 12200 - RT\ln\frac{p_{BrH}}{p_{Br_2}^{1/2}\cdot p_{H_2}^{1/2}} + 2T \quad \ldots\ldots 7)$$

Darin kommt die Annahme zum Ausdruck, dafs die Wärmetönung bei allen Temperaturen denselben Wert besitzt.

Einfluſs der spez. Wärmen.

Beachten wir anderseits die über die spez. Wärme vorliegenden Daten, so finden wir, dafs die wahre spez. Wärme von $^1/_2\,Br_2 + {}^1/_2 H_2$ um rund 1 bei gewöhnlicher Temperatur die von 1 Br H übertrifft. Die spez. Wärme von Wasserstoff und Bromwasserstoff pro Mol ist annähernd gleich. Wir werden ohne Bedenken annehmen dürfen, dafs auch der Zuwachs, den die spez. Wärme mit der Temperatur bei beiden Gasen erfährt, derselbe ist. Dagegen ist die spez. Wärme des Broms viel höher und ihr Zuwachs mit der Temperatur vermutlich ebenfalls ein rascherer. Wir können hier wie im Falle der Chlorwasserstoffbildung einen negativen Wert (— 0,5) von σ'_v und einen positiven Wert σ'' annehmen (0,0027) und damit erreichen, dafs die thermodynamisch unbestimmte Konstante den Wert Null annimmt, und dafs ferner der Unterschied der wahren spez. Wärmen bei gewöhnlicher Temperatur den der Erfahrung entsprechenden Wert erreicht. Doch bringt eine solche Festetzung von σ'_v und σ'' mit sich, dafs wir die spezifische Wärme des Bromdampfes stärker mit der Temperatur veränderlich annehmen müssen, als

mit Streckers bei diesem Gase ausgeführten akustischen Beobachtungen irgend vereinbar ist. Da wir keine anderweitige Kenntnis über den Temperaturgang der spezifischen Wärme des Bromdampfes besitzen, so mufs dieser Punkt vorerst dahingestellt bleiben. Wir werden beim Jodwasserstofffalle Gründe kennen lernen, welche diese Annahmen trotz Streckers Befund wahrscheinlich machen.

Bromwasserstoffspaltung bei hoher Temperatur.

Die Dissoziation des Bromwasserstoffdampfes läfst sich aus 7) leicht berechnen. Setzen wir z. B. $T = 1000^0$ (727^0 C), so folgt für das Gleichgewicht, wo $A = 0$ ist

$$\log^{10} \frac{p_{\mathrm{Br\,H}}}{p_{\mathrm{Br_2}}^{1/2} \cdot p_{\mathrm{H_2}}^{1/2}} = 3{,}114$$

und

$$\frac{p_{\mathrm{Br\,H}}}{p_{\mathrm{Br_2}}^{1/2} \cdot p_{\mathrm{H_2}}^{1/2}} = 1300.$$

Nun ist im Gleichgewicht von 1 Teil ursprünglich vorhanden gedachten reinen Bromwasserstoffs unverändert $1 - x$ Teile, während $\frac{x}{2}$ Teile als Brom und ebenso $\frac{x}{2}$ Teile als Wasserstoff zugegen sind. Wir finden also

$$\frac{p_{\mathrm{Br\,H}}}{p_{\mathrm{Br_2}}^{1/2} \cdot p_{\mathrm{H_2}}^{1/2}} = \frac{(1-x)}{\left(\frac{x}{2}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{x}{2}\right)^{1/2}} = \frac{2\,(1-x)}{x} = 1300$$

und

$$x = 0{,}15 \cdot 10^{-2}.$$

Drücken wir den Spaltungsgrad x in Prozenten aus, so berechnet er sich danach zu 0,15 % bei 727^0 C.

Bodenstein[1]) teilt mit, dafs Herr Reichenbach bei 650—750^0 C den Spaltungsgrad zu 0,3 % bis 0,9 % gefunden hat. Er hebt hervor, dafs die Messung vermutlich etwas zu grofs ausgefallen ist. Die Annahme eines negativen Wertes für σ'_v und eines positiven Wertes für σ'', welche wir vorher angedeutet haben, führt bei näherer Durchrechnung auf einen etwas höheren Wert für die Dissoziation.

Fall IIc: Jodwasserstoffbildung.

Es liegt nahe, diesen Fall zu ergänzen durch Betrachtung der beim Jodwasserstoff beobachteten Verhältnisse. Hier liegen nicht elektrische Messungen, sondern Beobachtungen über das

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 49 (1904) 61.

Gleichgewicht vor, die Bodenstein[1]) angestellt hat. Die Bodensteinsche Untersuchung ist wohl die eingehendste und sorgfältigste, die einem Gasgleichgewichte gewidmet worden ist. Wir wollen die Werte in gewohnter Art auf die Bildung des Jodwasserstoffs nach

$$^1/_2 J_2 + {}^1/_2 H_2 \rightleftarrows J H$$

beziehen.

Unmittelbar bestimmt wurden die »Zersetzungsgrade« x des Jodwasserstoffs. Von 1 Mol Jodwasserstoff sind im Gleichgewicht noch übrig $(1 - x)$, während $\frac{x}{2}$ Mole Jod und ebensoviel Mole Wasserstoff daneben vorhanden sind. Die Gleichgewichtskonstante kann danach geschrieben werden[2]):

$$K = \frac{2(1-x)}{x}$$

Bodensteins Zersetzungsgrade waren:

°C	508	487,2	443	427	410	393	374	356
x	0,2408	0,2340	0,2198	0,2157	0,2100	0,2058	0,2010	0,1946

°C	328	302	283
x	0,1885	0,1815	0,1787

Bodenstein rechnet daraus eine Tabelle, die wir insofern ändern, als wir die Gleichgewichtskonstante gemäfs unserer Definition bilden. Die »gefundenen« Gleichgewichtskonstanten sind aus den nebenstehenden Zersetzungsgraden (x) abgeleitet, die ihrerseits aus den eben angeführten Werten von x durch Interpolation gebildet sind. Die von Bodenstein abgeleitete Interpolationsformel ist

$$x = 0{,}13762 + 0{,}00007221\ t + 0{,}00000025764\ t^2.$$

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie, 29 (1899) 295, woselbst auch ältere Angaben.

[2]) Bodenstein nimmt als Gleichgewichtskonstante an:

$$K_{(B)} = \frac{x^2}{4(1-x)^2}.$$

Wir erhalten also aus Bodensteins Konstante die unsere, indem wir bilden:

$$K = \frac{1}{K_B{}^1/_2}.$$

Bodenstein führt die Werte $ln K_B$ an. Es ist darnach unser Wert K darstellbar durch

$$ln K = -\,{}^1/_2\, ln K_b.$$

Die »gefundenen« Werte der Wärmetönung sind nach der Gleichung van't Hoffs (siehe S. 64)

$$R\,ln\,\frac{K''}{K'} = Q_m\left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'}\right),$$

von Intervall zu Intervall gerechnet. Dann ist aus diesen Werten Q_m der Ausdruck für die Wärmetönung bei beliebiger Temperatur in Gestalt der Formel

$$Q_T = 89{,}575 - 1{,}575\,T + 0{,}00549\,T^2$$

abgeleitet. Diese Formel entspricht unserem Ausdrucke

$$Q_T = Q_0 + \sigma'_v\,T - \sigma''\,T^2$$

Mit ihrer Hilfe ergibt sich dann schliefslich für die Reaktionsenergie

$$A = 89{,}575 + 1{,}575\,T ln\,T - 0{,}00549\,T^2 - R\,T ln\,\frac{p_{JH}}{p_{J_2}^{1/2}\cdot p_{H_2}^{1/2}} + \text{const.}\,T.$$

Die Konstante bestimmt Bodenstein, indem er aus dieser Gleichung für den Gleichgewichtsfall (A = Null) den Wert $ln\,K$ berechnet und mit den »gefundenen« Werten vergleicht. Dies liefert — 2,67 für die thermodynamisch unbestimmte Konstante.[1])

t	T	x	K	$ln\,K$ gefunden	$ln\,K$ berechnet	Q_T gefunden	Q_T berechnet
520	793	0,24483	6,2	1,8195	1,8197	2222	2222
500	773	0,23813	6,4	1,8562	1,8562	2084	2084
480	753	0,23164	6,6	1,8922	1,8924	1951	1950
460	733	0,22535	6,9	1,9279	1,9280	1821	1821
440	713	0,21927	7,1	1,9631	1,9631	1696	1696
420	693	0,21339	7,4	1,9978	1,9979	1575	1575
400	673	0,20772	7,6	2,0319	2,0319	1459	1461
380	653	0,20226	7,9	2,0654	2,0657	1343	1347
360	633	0,19700	8,2	2,0983	2,0982	1237	1239
340	613	0,19195	8,4	2,1306	2,1306	1135	1136
320	593	0,18711	8,7	2,1621	2,1622	1038	1038
300	573	0,18247	8,9	2,1929	2,1929	942	943
280	553	0,17803	9,2	2,2229	2,2231		

[1]) Bodensteins Gleichung lautet für das Gleichgewicht:

$$ln K_B = -\frac{90{,}48}{T} - 1{,}5959\,ln\,T + 0{,}0055454\,T + 2{,}6981.$$

Ersetzen wir (siehe vorige Anmerkung) $ln K_B$ durch $-2\,ln K$ und multiplizieren wir mit $R\,T$ durch, so erhalten wir obige Gleichung.

Wärmetönung und spezifische Wärmen.

Dies ist der einzige Fall, in welchem man bisher vermocht hat die Wärmegröfsen mit voller Schärfe aus Gleichgewichtsmessungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Wir wollen nun die Daten mit anderweitigen Beobachtungen vergleichen. Von solchen hat Bodenstein bereits die vorliegenden kalorimetrischen Angaben angezogen. Die Wärmetönung der Jodwasserstoffbildung ist aber schlecht bekannt. Berthelot gibt für gasförmige Jodwasserstoffsäure, die aus festem Jod und gasförmigem Wasser entsteht — 6400 cal., während sich aus Thomsens Daten — 6100 cal. berechnen. Die Bildungswärme des Jodwasserstoffgases aus gasförmigem Jod und gasförmigem Wasserstoff läfst sich daraus herleiten, wenn man die Verdampfungswärme des Jodes kennt. Diese Gröfse ist von Fabre sehr unzuverlässig bestimmt worden. Berthelot[1]) zieht deshalb die latenten Schmelz- und Verdampfungswärmen von Brom zu Rate und findet durch Analogie, dafs der Übergang festen Jods in Dampf 6800 cal. verbraucht. Damit ergibt sich dann die Bildungswärme von 1 Mol JH (Gas) aus den gasförmigen Elementen bei gewöhnlicher Temperatur mit den Daten von

Berthelot	Thomsen	von Bodenstein berechnet[2])
ca. + 400 cal.	ca. + 700 cal.	+ 96 cal.

Eine zweite Prüfung erlauben die spez. Wärmen. Nach Bodensteins Formel ist

$$\sigma'_v + \sigma'' T = - 1{,}575 + 0{,}00549\, T$$

Dieser Wert stellt die Differenz dar aus der mittleren spez. Wärme (zwischen 0^0 abs. und T) von $\frac{1}{2} J_2 + \frac{1}{2} H_2$ abzüglich der mittleren spezifischen Wärme von 1 J H. Beim Jodwasserstoff hat Strecker[3]) das Verhältnis der spez. Wärmen $c_p : c_v$ geprüft, indem er die Schallgeschwindigkeit in diesem Gase bestimmte. Aus seiner Bestimmung berechnet sich ohne erkennbaren Einflufs der Temperatur zwischen 21^0 und 100^0 die (wahre) spez. Wärme bei konstantem Druck zu 7,04. Für den Wasserstoff darf jedenfalls der Régnaultsche Wert der wahren spez. Wärme bei gewöhnlicher Temperatur mit 6,82 pro Mol bei konstantem

[1]) Thermochemie, Bd. II, S. 48.

[2]) Man vergleiche die im folgenden erwähnte Rechnung von Planck, die mit Annahme konstanter Wärmetönung auf + 1300 cal. führt.

[3]) Wüllner, Experimentalphysik, 5. Aufl., Bd. III, 554 (1896). Strecker, Wied. Ann. 13, 41 (1881).

Druck genommen werden. Diese Werte dürfen wohl ohne merklichen Fehler auch noch für 300° C benutzt werden. Für das Jod fand Strecker in der Nähe von 300° C (220° bis 375°) wieder ohne erkennbare Abhängigkeit von der Temperatur ein Verhältnis der spez. Wärmen, aus dem die spez. Wärme bei konstantem Druck sich zu 8,53 ergibt. (Berthelot, Thermochimie I, S. 57.) Damit wird die Differenz der (wahren) spez. Wärmen von $^1/_2 J_2 + {}^1/_2 H_2 - 1 JH$ bei 300° (573° abs.) + 0,62. Bodensteins Formel läfst hingegen für diesen Unterschied den sehr viel höheren Wert von + 4,73 erwarten.

Bedenken wir, dafs die Schwierigkeit und Unschärfe der akustischen Messung bei stark erhöhter Temperatur von Strecker selbst sehr betont worden ist, während Bodensteins Ergebnisse eine bedeutende Sicherheit besitzen, so werden wir nicht umhin können, den letzteren den Vorzug einzuräumen. Wir finden also einen sehr starken Anstieg der spez. Wärme des Joddampfes mit der Temperatur. Während wir bei der Chlorwasserstoffbildung einen kleinen (— 0,25) bei der Bromwasserstoffbildung einen mäfsigen (— 0,5) negativen Wert für σ'_v annahmen, um den Nullwert der thermodynamisch unbestimmten Konstante zu begründen, finden wir hier einen grofsen solchen negativen Wert (—1,55) für σ'_v unmittelbar aus den Bestimmungen. Genau wie in den beiden anderen Fällen angenommen, findet sich ferner hier als Beobachtungsresultat ein positiver Wert von σ'', der so grofs ist, dafs der Unterschied der wahren spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe schon bei gewöhnlicher Temperatur positiv wird. Nur in einer Hinsicht bereitet uns das Versuchsergebnis zunächst eine Enttäuschung: Die thermodynamische unbestimmte Konstante (— 2,67) ist nämlich von Null recht merklich verschieden. Auch dafür bietet sich aber eine naheliegende Erklärung.

Eingreifen der Joddissoziation in der Jodwasserstoffspaltung.

Es ist zu beachten, dafs die von Bodenstein studierte Reaktion sich mit steigender Temperatur ändert. Das Jod selbst spaltet sich nämlich mit steigender Temperatur. Es greifen also die beiden Bildungsreaktionen

$$2J \rightleftarrows J_2$$

$$J_2 + H_2 \rightleftarrows 2JH$$

ineinander. Die Wärmetönung der Bildung von J_2 aus J ist jedenfalls erheblich. Planck[1]) hat einige Messungen über die

[1]) Thermodynamik, II. Aufl., 1905, S. 216.

Joddichte von Meier und Crafts[1]) unter der Voraussetzung berechnet, dafs die spezifische Wärme des Jods bei konstantem Volumen durch die Dissoziation des Dampfes in Atome nicht geändert wird. Die Wärmetönung der Bildung von J_2 aus 2 J findet er damit zu + 29000 cal. (bei konstantem Volumen). Er hat ferner zwei Bodensteinsche Zahlen unter derselben Näherungsannahme berechnet und daraus für die Bildungswärme eines Moles Jodwasserstoff aus molekularem Jod und Wasserstoff + 1300 cal. hergeleitet. Man kann diese Zahlen zu einer Schätzung benutzen, indem man überlegt, dafs der Zerfall eines Moles Jodwasserstoff in $^1/_2$ Mol J_2 und Wasserstoff danach nur $^1/_{12}$, der weitere Übergang von $^1/_2 J_2$ in J aber $^{11}/_{12}$ der Gesamtwärme verbraucht, die beim Übergang von 1 JH in J und $^1/_2 H_2$ latent wird. Der Zerfall des Jodwasserstoffes wird also, je höher wir mit der Temperatur hinaufgehen, einen um so höheren Wärmeverbrauch haben, weil er um so mehr Jodatome neben Jodmolekülen liefert. Die Wärmetönung Q_T, welche sich aus Bodensteins Messungen und Rechnungen ergibt, ist aber nichts anderes als dieser Wärmeverbrauch mit umgekehrtem Vorzeichen. Danach dürfen wir die Werte Q_T von Bodenstein nicht mehr als reine Werte der Wärmetönung der Jodwasserstoffbildung aus molekularem Jod und Wasserstoff ansehen, sondern müssen darin eine Summe erkennen aus der Wärme der Reaktion

$$J + {}^1/_2 H_2 = JH$$

und

$$^1/_2 J_2 + {}^1/_2 H_2 = JH.$$

Unzweifelhaft ist der Anteil der ersten von diesen beiden Reaktionen äufserst gering; aber verschwindend klein ist er nicht. Er steuert zu dem Werte Q_T bei 520° C jedenfalls bereits einen mefsbaren wenn auch kleinen Bruchteil bei. Die Dissoziation des Joddampfes in Atome unter Atmosphärendruck erreicht bei 1043° C nach Crafts und Meier 25%, bei 1275° C 50,2% und bei 1468° C 73,1%. Bei niederer Temperatur sind die Ergebnisse der Dichtemessungen nicht sehr scharf. Doch ist bei 680° die Abnahme der Joddichte schon deutlich.

---

[1]) Berliner Ber. (1880) 851, 1316. Compt. Rend. 90, 360; 92, 39 vergl. V. Meyer, Berl. Ber. (1880) 394, 1010, 1103; (1881) 1453 und Naumann, ebenda (1880) 1050.

Der Wärmezuwachs der Reaktion

$$1{,}575 + 2 \cdot 0{,}00549\,T^{1})$$

stellt also nicht nur den Unterschied der spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer allein dar, sondern wird mit bestimmt dadurch, dafs bei jeder Temperatursteigerung der Anteil des Vorganges mit der hohen Wärmetönung

$$J + {}^1/_2 H_2 = JH$$

etwas wächst und der des Vorganges mit der kleinen Wärmetönung

$${}^1/_2 J_2 + {}^1/_2 H_2 = JH$$

etwas abnimmt. Man kann mit vollem Recht den Zerfall des Jodes in dem untersuchten Temperaturgebiet für jede andere Betrachtungsart des Vorganges vernachlässigen, weil er zu gering ist. Sein Einfluſs auf die thermodynamisch unbestimmte Konstante aber ist rechnerisch erheblich. Mit etwas besserer Kenntnis der Werte der Dissoziation von Joddampf bei höherer Temperatur könnte man die Berechnung der thermodynamisch unbestimmten Konstante aus Bodensteins Jodwasserstoffversuchen für »reine« Spaltung des Jodwasserstoffs in Jodmolecule und Wasserstoffmolecule unternehmen.

Fall III: Die Wassergasreaktion.

Den dritten und technisch wichtigsten Fall dieser Klasse bildet die Wassergasreaktion

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows H_2O + CO.$$

Die Wärmetönung der Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur ist in diesem Falle gut untersucht. Sie stellt die Differenz dar aus:

$$\begin{array}{r} H_2 + {}^1/_2 O_2 = H_2O + 58000 \text{ g-cal.} \\ CO + {}^1/_2 O_2 = CO_2 + 68000 \quad » \\ \hline CO_2 + H_2 = CO + H_2O - 10000 \text{ g-cal.} \end{array}$$

Hierbei sind die kritischen Betrachtungen der kalorimetrischen Werte benutzt, die Ostwald in seinem grofsen Lehrbuch bezüglich der Wasser- und Kohlensäurebildung angestellt hat. Berthelots Angaben führen auf den nur um 1% verschiedenen Wert der Wärmetönung von — 10100 g-cal.

---

[1]) Hier steht der Faktor 2, weil der Wärmezuwachs der Reaktion gleich dem Unterschiede der wahren spez. Wärmen ist, welcher (s. S. 30) vor dem Unterschiede der mittleren spez. Wärmen den Faktor 2 im zweiten Gliede voraus hat.

Geschichte der Untersuchung der Wassergasreaktion.

Die Ermittelung des Gleichgewichts dieser chemischen Reaktion hat eine Geschichte. Sie beginnt mit Versuchen von Bunsen[1]), der Kohlenoxyd und Wasserstoff mit einer zur vollständigen Verbrennung unzureichenden Menge Sauerstoff explodierte und untersuchte, in welchem Verhältnis sich der Sauerstoff des Kohlenoxyds und des Wasserstoffes bemächtigte. Bunsen glaubte zu erkennen, dafs sich dabei Kohlensäure und Wasserstoff stets in einfachen ganzzahligen Verhältnissen bildeten. Dieser Meinung schlofs sich E. von Meyer auf Grund gleichartiger Versuche zunächst an. Dann wies Horstmann die Irrtümlichkeit der Vorstellung nach und entwickelte an der Hand eigener Ergebnisse die richtige Anschauung, dafs bei jeder Temperatur die Reaktion bis zu dem durch den Ausdruck

$$\frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} = K$$

gegebenen Gleichgewichte fortschreitet. Diesen Standpunkt akzeptierten Bunsen und E. von Meyer nach erneuter Prüfung. Eine Berechnung der Veränderlichkeit von K konnte Horstmann noch nicht versuchen, weil die spezifischen Wärmen der Gase bei hohen Temperaturen derzeit noch nicht bekannt waren. Nachdem die Forschung in dieser Richtung neues Material geliefert hatte, versuchte Hoitsema[2]) eine rechnerische Bearbeitung der Horstmannschen Beobachtungen.

Die spezifischen Wärmen der am Wassergasgleichgewicht teilnehmenden Gase.

Es wird das Verständnis dieser Rechnungen und der daran sich knüpfenden Entwicklung erleichtern, wenn wir zunächst die Ergebnisse darstellen, welche über die spez. Wärmen der beteiligten Stoffe (CO, H_2O, CO_2, H_2) gewonnen worden sind. Die Bestimmungsmethoden sollen dabei nur kurz berührt werden, da sie in einem späteren Vortrag abgehandelt werden. Regnault (l. c.) hatte in seiner umfassenden Arbeit über die spez. Wärmen der Gase (1862) zunächst gezeigt, dafs bei gewöhnlicher und wenig erhöhter Temperatur die spez. Wärmen von Wasserstoff und Kohlenoxyd nahezu gleich seien. Er fand die spez. Wärme des Kohlenoxydes zu 6,86 cal. pro Mol, die des Wasserstoffs zu

---

[1]) Die Litteratur findet man bei Haber und Richardt: »Über das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme und die chemische Bestimmung der Flammentemperatur«. Zeitschr. f. anorg. Chemie 38, (1904) 5.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 25 (1898) 686.

6,87 cal. pro Mol.[1]) Alle späteren Forschungen über das Verhalten der Gase bei hohen Temperaturen bestätigen, dafs die spez. Wärmen dieser Gase bei höheren Temperaturen sich in gleicher Art ändern, so dafs der Unterschied bei allen Temperaturen annähernd als Null betrachtet werden kann. In die Berechnung der Wärmetönung und Reaktionsenergie des Wassergases bei wechselnden Temperaturen geht also nur der Unterschied der spez. Wärmen von Kohlensäure und Wasserdampf ein, wenn wir in gewohnter Weise den Unterschied der spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe bilden. Zwischen den spez. Wärmen dieser beiden Gase haben alle Forscher einen Unterschied gefunden, und dieser Unterschied hat sich bei verschiedenen Temperaturen als verschieden ergeben[2]). Regnault hat zunächst beide Gröfsen bei niedrigen Temperaturen bestimmt.

Die spez. Wärme des Wasserdampfes bei konstantem Druck ermittelte er auf einem indirekten Weg. Er leitete nämlich in ein Kalorimeter einmal Dampf, der bei gewöhnlichem Drucke auf etwa 120° überhitzt war, und bestimmte dessen Kondensationswärme. Das andere Mal verfuhr er ebenso mit Dampf, der bis ca. 220° C erhitzt war. Der Unterschied der auftretenden Wärme entstammte dem Umstand, dafs der Dampf im zweiten Falle eine gewisse Wärmemenge abgab, indem er sich von 220° Die spez. Wärme des Wasserdampfes bei niederer Temperatur.

[1]) Über den Wert der Regnaultschen Kalorie vergl. Wüllner, Experimentalphysik, 5. Aufl., Leipzig 1896, Bd. II, S. 523 und Dieterici Drudes Ann. 16 (1905) 593.

[2]) Fliegner (Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich 1899, S. 192) hat dagegen Einwendungen erhoben, die in der Litteratur des Ingenieurfaches viele Verbreitung gefunden haben. Er erörtert die Versuche von Mallard und Le Chatelier (Ann. des Mines 4 [1883] 379) und diejenigen von Berthelot und Vieille (Ann. chim. phys. 4 [1885] 13) und versucht zu beweisen, dafs alle untersuchten Gase bis 2000° C eine konstante spez. Wärme bewahren. Nach seiner Auffassung haben die Druckmessungen von Mallard und Le Chatelier falsche Ergebnisse geliefert, weil die Einflüsse der Gefäfswandung ungenügend berücksichtigt wurden. Diese Bedenken und die darauf gegründete Annahme, dafs die spez. Wärmen bis 2000° konstant bleiben, werden aber einerseits durch die Versuche von Langen, anderseits durch die Ergebnisse von Holborn und Austin wiederlegt. Die letzteren sind erst in der sechsten Vorlesung behandelt. Fliegners Annahme, dafs auch die spez. Wärme der Halogene bis 2000° unveränderlich ist, wird durch Bodensteins Jodwasserstoffuntersuchung unmöglich gemacht. Fliegners Einwände.

auf 120° abkühlte. Er betrug bei Regnaults Versuchen rund 7% von der gesamten gemessenen Wärme. Dieser Unterschied stellt das Produkt aus der mittleren spez. Wärme des Wasserdampfes zwischen 120° und 220°, multipliziert mit der Temperaturdifferenz (100°) dar. Regnault findet aus drei Versuchsreihen in dieser Art für das Gramm Wasserdampf 0,48 g-cal. mittlere spez. Wärme bei gewöhnlichem Druck. Auf das Mol. berechnet, folgt damit die spez. Wärme in jenem Temperaturgebiet zu 8,64 g-cal. So sorgfältig jene Beobachtungen ausgeführt sind, so läfst sich unmöglich verkennen, dafs sie eine grofse Sicherheit des Resultates nicht verbürgen. Betrachten wir etwa die letzte der Versuchsserien Regnaults, welche für die Wärmeabgabe des Dampfes bei Vorheizung auf 216,03° C den Wert 690,18 cal., bei Vorheizung auf 122,75° C aber 645,44 cal. (das entstehende Wasser auf 0° abgekühlt gedacht) ergeben, so ist die Differenz 44,74 cal. Sie entspricht einem Temperaturunterschied des Dampfes von 93,28° C. Damit berechnet sich die spez. Wärme des Dampfes pro Gramm zu 0,47963 cal. Nun machen dabei die Temperaturänderungen des Kalorimeters in den einzelnen Versuchen rund 20° C aus. Jene 44,74 cal. entsprechen also etwa 0,7° Temperaturänderung im Kalorimeter. Die Korrekturen aber, welche an dem kalorimetrischen Ergebnis für Leitung und Strahlung auf Grund von Beobachtungen vor und nach dem Einleiten des Wasserdampfes vorgenommen werden müssen, betragen von $^1/_2$° bis 1° in den einzelnen Fällen, d. h. annähernd ebensoviel wie die gesuchte Gröfse. Dies ungünstige Verhältnis besteht bei allen Versuchsreihen. Wenn wir aber auch die Genauigkeit von Regnaults Bestimmung zugeben, so dürfen wir doch gewifs nicht verkennen, dafs der von ihm gefundene Wert nur beschränkte Bedeutung haben kann. Wasserdampf von 1 Atmosphäre Druck ist zwischen 120° C und 220° C keineswegs ein ideales Gas. Er befindet sich weit unter seiner kritischen Temperatur 360°. Seine spez. Wärme wird deshalb voraussichtlich Besonderheiten zeigen. Solche sind in der Tat bei einer Untersuchung von Lorenz[1]) zutage getreten, bei welcher überhitzter Wasserdampf in der Art durch ein

Versuche von Lorenz.

[1]) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1904, S. 1189 und S. 698. Vergleiche auch die daselbst angezogenen Bemerkungen von Bach, sowie Weyrauch, Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1876, S. 77 und 1904, S. 24.

Kalorimeter ging, dafs er sich darin nicht bis zur Sättigung und Kondensation abkühlte, sondern nach einer kleinen Abkühlung dampfförmig wieder austrat. Die folgende Tabelle enthält Lorenz' Werte. Es sind zunächst die Temperaturen (° C) angeführt, mit denen der Dampf ins Kalorimeter ein- (A) und aus ihm austrat (B), darnach die Mitteltemperatur (M), darunter der Dampfdruck (p) in kg pro qcm, und schliefslich die aus der Beobachtung berechnete wahre spez. Wärme (c_p) pro Mol Wasserdampf bei dem angeführten (konstanten) Drucke in kleinen Kalorien für die angeführte Mitteltemperatur M:

A	224,1	228,9	243,5	240,8	291,1	313,8	343,3
B	191,0	182,0	161,6	204,0	232,9	244,8	244,7
M	207,6	205,4	207,6	222,4	262	279,3	294,0
p	6,829	4,311	1,932	8,97	8,98	6,82	1,89
c_p	11,20	11,49	9,56	12,56	11,52	10,22	9,29

A	326,6	367,5	361,3	381,5
B	262,4	260,1	281,7	296,3
M	295,0	313,8	321,0	338,9
p	4,05	8,985	6,945	3,936
c_p	8,71	10,26	9,99	8,60

Lorenz hat für seine Versuche die Formel

$$c_p = 0{,}43 + 3{,}6 \cdot 10^7 \frac{p}{T^3} \quad (p = \text{kg/qcm},\ T = \text{abs. Temp.})$$

berechnet, welche die wahre spezifische Wärme pro Gramm Wasserdampf bei konstantem Druck darstellt. Regnaults Wert für T gleich $(273 + 180^0)$ fügt sich dieser Formel schlecht. Ihre Gültigkeit setzt offenbar voraus, dafs die Temperatur aus dem studierten Intervall von 205° bis 339° C. (478° bis 612° abs.) nicht erheblich heraustritt. Für dieses Intervall lehrt sie, dafs die wahre spez. Wärme pro Mol bei konstantem Drucke dem Wert 7,74 cal. um so näher kommt, so mehr der Druck sinkt und der Wasserdampf sich damit dem Verhalten eines idealen Gases nähert. Versuche von Jones, auf die Lorenz (l. c.) Bezug nimmt, bilden eine (teilweise) Bestätigung der Lorenzschen Angaben.[1]) Eine eingehende Erörterung der spez. Wärme

[1]) Wegen des Vergleiches der Werte von Lorenz mit denen von Jones, welche Carpenter empfiehlt, mufs auf Lorenz' Abhandlung verwiesen werden. Desgleichen wegen der Formel und deren sich daran knüpfenden thermodynamischen Beziehungen (vgl. auch Planck, Thermodynamik, II. Aufl., 1904, S. 123).

des Wasserdampfes an der Hand der Messungen von Regnault und der zahlreich ausgeführten Bestimmungen über die Schallgeschwindigkeit in Wasserdampf hat Thiesen[1]) angestellt. Seinen Ausführungen entnehmen wir, dafs die wahre spez. Wärme des Wasserdampfes bei konstantem sehr kleinem Druck von 0° bis 80° C erheblich fällt. Bei 80° C erreicht sie mit 7,34 pro Mol. ein Minimum und steigt dann wieder, um bei 180° C den Wert 7,92 zu erreichen. Andere Daten fehlen, es sei denn, dafs man Winckelmanns Bestimmungen[2]), der die Wärmeleitfähigkeit von Wasserdampf untersucht hat, anziehen wollte, aus der mit Hilfe der kinetischen Gastheorie auf die Änderung der spez. Wärme mit der Temperatur indirekt geschlossen werden kann. Nach diesen Winckelmannschen Bestimmungen, deren sich Mallard und Le Chatelier bedient haben, sollte die wahre spez. Wärme des Wasserdampfes zwischen 0° und 100° C um 12,7% wachsen, wenn der Druck des Wasserdampfes nur wenige Millimeter beträgt.

Rechnungen von Thiesen.

Folgerungen für unsere Zwecke.

Aus diesem Sachverhalt ist für unsere Zwecke eine wichtige Folgerung zu ziehen. Wir benutzen in unseren Rechnungen für die mittlere spez. Wärme der Gase Ausdrücke der Form $a + bT$. Die Ausdrücke haben insofern immer etwas Fiktives, als sie für Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes dem wirklichen Werte keineswegs entsprechen. Sie stellen die spez. Wärme dar, wie sie sein würde, wenn das Gas sein ideales Verhalten bis hinab zum absoluten Nullpunkt behielte. Ihre Grundlage sind Messungen der spez. Wärme bei hoher und bei gewöhnlicher Temperatur. Beide sind dann direkt vergleichbar, wenn die Gase schon bei gewöhnlicher Temperatur sich sehr nahe wie ideale Gase verhalten. Das trifft für die schwer kondensierbaren Gase zu. Beim Wasserdampf liegt dies vollständig anders. Um einen verwendbaren Ausdruck von der einfachen Form $a + b\,T$ zu bilden, müfsten wir Bestimmungen der spez. Wärme bei ca. 500° C mit solchen bei höherer Temperatur kombinieren, weil der Wasserdampf erst etwa von 500° C aufwärts das fast ideale Verhalten annimmt, welches Luft, Wasserstoff, Kohlenoxyd etc. schon bei gewöhnlicher Temperatur zeigen. Niemand hat indessen Werte der spez. Wärme in der Nähe von 500° bestimmt. Wir besitzen nur die angeführten Daten bei

[1]) Thiesen, Drudes. Ann. 9 (1902) 88.

[2]) Wied. Ann. IV. (1878) 7.

niedriger Temperatur und dann solche bei sehr hoher Temperatur. Eine für unsere Zwecke brauchbare Verknüpfung derselben verlangt jedenfalls eine Formel, die komplizierter ist als der einfache Ausdruck $a + b\,T$. Einen solchen Ausdruck zu bilden, sind wir aber mangels der experimentellen Daten aufserstande.

Die spez. Wärme der Kohlensäure bei niederer Temperatur.

Kehren wir zu unserer historischen Betrachtung zurück, so ist zunächst der Bestimmung der spez. Wärme der Kohlensäure zu gedenken. Die spez. Wärme dieses Gases ist von Regnault zwischen -30^0 und $+10^0$, zwischen 10^0 und 100^0 und zwischen 10^0 und 210^0 untersucht worden. Regnault fand dafür 0,18427 bzw. 0,20246 bzw. 0,21692 g-cal. pro Gramm. Spätere Versuche, bei denen er den Druck des Gases zwischen 1 und 10 Atm. variierte, ergaben ihm für die mittlere spez. Wärme zwischen 185° C. und gewöhnlicher Temperatur keine deutliche Abhängigkeit vom Druck. Die Regnaultschen Versuche bei gewöhnlichem Druck sind von Wiedemann[1]) mit einer veränderten Versuchsanordnung wiederholt worden.

Nach Wüllner (l. c.), der die Daten unter Benutzung eines etwas anderen Wertes für die Einheit der Wärmemenge gemeinsam berechnet, lassen sich Regnaults und Wiedemanns Ergebnisse wie folgt ausdrücken:

		Regnault:	Wiedemann:
$c_p\,(CO_2)$	mittl. spez. Wärme $0 - t^0$ C	$8{,}28 + 0{,}00596\,t$	$8{,}56 + 0{,}005038\,t$
$c_p\,(CO_2)$	wahre » » bei t^0 C	$8{,}28 + 0{,}01192\,t$	$8{,}57 + 0{,}010076\,t$

Diese Zahlen haben vornehmlich durch Röntgen[2]), Müller[3]) und Wüllner[4]) eine Kontrolle erfahren, indem das Verhältnis der spez. Wärmen mit Hilfe verschiedener Methoden bestimmt wurde. Man kann danach nicht zweifeln, dafs die spez. Wärme der Kohlensäure bei gewöhnlichem Druck in der Tat in dem behandelten Intervall mit der Temperatur stark steigt. Dagegen ist Regnaults Ergebnis insofern ungenau, als bei stärkeren Drucken bei allen Temperaturen zwischen 13,2° und 114,9° C. eine Abhängigkeit vom Druck durch Lussana[5]) sicher erwiesen werden konnte. Es hat zunächst etwas Überraschendes, dafs die spez. Wärme der Kohlensäure bei konstantem Druck

[1]) Wiedemann, Pogg. Ann. 157, (1876) 1.
[2]) Röntgen, Pogg. Ann. 148, (1873) 580.
[3]) Müller, Wied. Ann. 18, 94.
[4]) Wüllner, Wied. Ann. 4, (1878) 321.
[5]) Fortschritte der Physik für 1896, S. 345 und 1897, S. 331.

von 1 Atm. mit steigender Temperatur wächst, während die des Wasserdampfes nach Lorenz' Beobachtung bei wenig höheren Drucken dabei fällt. Die Erscheinung wird verständlicher, wenn wir beachten, dafs dasselbe Fallen der spez. Wärmen mit steigender Temperatur bei der Kohlensäure von Lussana bei Drucken von mehr als 54 Atm. konstatiert worden ist. Bei niedrigen Drucken findet nach ihm erst ein Fallen und dann wieder ein Ansteigen der spez. Wärme der Kohlensäure statt. Auch bei diesem Gas, dessen kritische Temperatur bei 32,5° C liegt, ist die spez. Wärme bei gewöhnlicher und wenig erhöhter Temperatur danach nur mit Vorbehalt mit den bei hoher Temperatur gefundenen Werten zu verknüpfen. Hier ist indessen die zwischen den extremen Temperaturen klaffende Lücke in den Bestimmungen durch eine Untersuchung von Holborn und Austin in allerjüngster Zeit geschlossen worden. Die Mitteilung der erst in vorläufiger Form beschriebenen Ergebnisse wird in der sechsten Vorlesung Platz finden.

Die spezifischen Wärmen bei hoher Temperatur.

Was nun die Verhältnisse bei hohen Temperaturen anlangt, so haben sich zunächst Mallard und Le Chatelier mit den spez. Wärmen bei konstantem Volumen befafst. Sie explodierten Gase in geschlossenen Räumen und beobachteten die auftretenden Drucke.[1]) Daraus liefs sich auf Grund des Gesetzes

$$pv = RT$$

[1]) Berthelot und Vieille (Ann. Chim. Phys. 4 [1885] 13) haben gleichartige Versuche angestellt, aber statt der auftretenden statischen Drucke die Beschleunigungen beobachtet, welche ein Stempel unter der Wirkung der Explosion erlitt. Das Verfahren stammt von Vieille (Compt. Rend. 95, 1280; 96, 16, 1018, 1358). Sie haben durchweg so hohe Temperaturen angewandt, dafs Dissoziation eintrat. Sie erhielten damit »scheinbare« spezifische Wärmen, d. h. Werte, welche durch die Dissoziationswärme beeinflufst waren, wie sie auch z. B. beim Essigsäuredampf- und beim Stickstoffdioxyd (Berthelot und Ogier, Ann. Chim. Phys. [5] 30 [1882] 382) erhalten werden, wenn man die spez. Wärme dieser Stoffe bei Temperaturen untersucht, bei denen ihr Molekulargewicht anormal ist. Bei der Erörterung der Bodensteinschen Jodwasserstoffversuche haben wir eine Andeutung solchen Verhaltens kennen gelernt. Die Berechnung der wirklichen spez. Wärmen aus diesen »scheinbaren« Werten besitzt wohl kaum eine genügende Verläfslichkeit. Le Chatelier hat von diesen Werten keinen näheren Gebrauch gemacht als er wenige Jahre nach ihrer Publikation die Dissoziationsverhältnisse der Kohlensäure in demselben Temperaturgebiet theoretisch untersuchte.

die mittlere spez. Wärme zwischen gewöhnlicher und Explosionstemperatur rechnen. Wir kommen später auf diese Versuche zurück. Hier wird genügen, dafs Mallard und Le Chatelier danach die Exponentialformel

$$c_v = 4{,}33\ (T \cdot 10^{-2})^{0{,}367}$$

für die spez. Wärme der Kohlensäure bei konstantem Volumen empfehlen. Später haben sie sich einer einfachen linearen Form zugewandt.

Für den Wasserdampf erhielten sie folgende Werte der mittleren spez. Wärme zwischen 0^0 C und t^0 C:

t^0	= 3360	3380	3320
c_v	= 16,5	16,2	17,1.

Sie bilden

$$c_{v\,(0^0,\,t^0\mathrm{C})} = 5{,}61 + 3{,}28 \cdot 10^{-3}\, t.$$

Hier war mit ihren Beobachtungen bei ca. 3350^0 nur die einzige Zahl Regnaults vergleichbar, so dafs für eine andere als eine lineare Funktion keinerlei Anhalt gegeben war. Auch pafste Winckelmanns früher angezogene Wärmeleitungsbestimmung und die daraus gezogene Folgerung zu ihrer Formel, womit freilich für deren Richtigkeit wenig bewiesen war.

Zur Kontrolle ihrer Formeln benutzten Mallard und Le Chatelier drei Bestimmungen über die spez. Wärme von Gemengen aus Kohlensäure und Wasserdampf. Sie nehmen nämlich den eben angegebenen Ausdruck für Wasserdampf als richtig, berechnen mit Hilfe desselben die spez. Wärme der Kohlensäure aus den an dem Gemenge von Kohlensäure und Wasserdampf gemachten Druckbeobachtungen und vergleichen mit dem Rechenergebnis den aus der Exponentialformel für Kohlensäure erfliefsenden Wert. Die Daten sind:

t	$c_v(H_2O)$ $(0^0, t^0)$	$c_v(CO_2)$ $(0^0, t^0)$	$c_v(CO_2)$ nach Eponential-Formel
2100^0	12,3	14,4	13,8
1540	10,6	11,6	12,6
1280	9,7	11,3	11,8

Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, leidlich gut. Die Abweichungen betragen 5 % bis 8 %.

Das Hinausschiefsen der Explosion über das Gleichgewicht.

Bei den Bestimmungen von Mallard und Le Chatelier ist vorausgesetzt, dafs im Explosionsmomente vollständige Verbrennung eintritt. Sollte dies nicht der Fall sein, sondern starke Dissoziation stattfinden, so werden die Zahlen unbrauchbar,

weil die Verbrennungswärme nicht den angenommenen Betrag hat. Die spez. Wärme erscheint dann viel zu hoch. Einen illustrierenden Fall haben wir bei niedriger Temperatur beim Stickstofftetroxyd. Dieses Gas (N_2O_4) dissoziiert beim Erwärmen in $2NO_2$, und die Wärmeänderung, welche diesen Vorgang begleitet, täuscht bei den Bestimmungen der spez. Wärme einen völlig irrigen Wert vor. Die Vermutung, dafs Dissoziation stattfindet, läfst sich aber bei der Explosionsmethode am Ergebnis prüfen. Die Druckänderungen nach der Explosion verlaufen anders, wenn Dissoziation stattfindet, als wenn sie ausbleibt. Mallard und Le Chateliers Versuche lehren nun das seltsame Resultat, dafs Wasserstoff und Sauerstoff sich noch bei 3500°C vollständig vereinigen. Genauere Prüfung ergibt, dafs bei dieser Temperatur eine vollständige Vereinigung im Gleichgewichte undenkbar ist. Das Gleichgewicht wird also überschossen oder, besser gesagt, umgangen. Wir können uns vorstellen, dafs die Wasserbildung nicht auf dem Wege *a*, sondern auf dem Wege *b*, *c*, *d* erfolgt.

$$\begin{array}{ccc} 2H_2 + O_2 & \xrightarrow{b} & H_2O_2 + H_2 \\ \downarrow a & & \downarrow c \\ 2H_2O & \xleftarrow[d]{} & 2H_2O \\ xH_2 + yO_2 & & \end{array}$$

Geht der Vorgang ungemein rasch, so ist denkbar, dafs er nur die Stufen *b* und *c*, aber nicht *d* zu durchlaufen Zeit findet, so dafs undissoziiertes Wasser entsteht, während bei längerer Dauer des Erhitzens, ebenso wie auf dem direkten Wege *a*, freier Wasserstoff und Sauerstoff neben Wasser gar nicht fehlen könnten. Vielleicht wird dieser seltsame Sachverhalt durch ein Bild deutlicher. Wasser läuft in einem Bache freiwillig in einen Talkessel hinab, aber nicht den gegenüberliegenden Abhang hinauf. Es kann aber auf den gegenüberliegenden Abhang gelangen, wenn es um den Talschlufs herumläuft. Dazu ist nur erforderlich, dafs auf diesem Umwege überall ein gewisses Gefälle besteht, womit zugleich gesagt ist, dafs der gegenüberliegende Talrand niedriger sein mufs. Das Wasser kommt also der stabilen Gleichgewichtslage auf der Talsohle näher, indem es diesen Umweg macht. Es verliert dabei einen Teil seiner Arbeitsfähigkeit, die hier durch die Lageenergie gegeben ist. Den Rest verliert es, indem es dann von der gegenüberliegenden Seite ins Tal hinabfliefst. Ob der Umweg oder der direkte Weg eingeschlagen wird, ist beim Wasser

wie bei der chemischen Reaktion eine Frage, die von den Widerständen auf beiden Wegen oder, wie wir im chemischen Falle sagen, von den Reaktionsgeschwindigkeiten abhängt. Dafs als primäres Produkt der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff nicht Wasser, sondern Hydroperoxyd entsteht, wird durch Versuche von M. Traube und von C. Engler[1]) bestätigt.

Bei der Kohlensäure fand sich ein ähnlicher Sachverhalt nicht, vielmehr wurde schon unter 2000° C merkliche Dissoziation beobachtet. Mallard und Le Chatelier schätzen sie bei 2000° C unter 6 Atm. Druck zu weniger als 5%. Um die Dissoziationseinflüsse sicher auszuschalten, wandten sich Mallard und Le Chatelier einer neuen Bestimmungsmethode zu, indem sie Versuche von Sarreau und Vieille mit dem Zerquetschungsmanometer zum Ausgangspunkt nahmen. Das Zerquetschungsmanometer ist eine Art Explosionsbombe, in der Sprengstoffe zur Explosion gebracht werden. Der dabei ausgeübte, nach Tausenden von Atmosphären zählende Druck staucht einen Kupferzylinder, welcher passend in einer Öffnung der Bombenwand angeordnet ist[2]). An anderen gleichartigen Kupferzylindern bestimmt man denjenigen Druck, der eine gleich grofse Stauchung bewirkt, mittels einer Kompressionsmaschine. Damit erhält man den Gasdruck, der bei der Sprengstoffexplosion auftritt. Aus der Natur und Menge des Sprengstoffes ergibt sich die bei der Explosion entwickelte Wärme sowie die Masse und chemische Beschaffenheit der gasförmigen Verbrennungsprodukte. Letztere gelangen also in einem bekannten Volumen, durch Zufuhr einer bekannten Wärmemenge auf einen beobachtbaren Druck. Daraus ergibt sich mit Hilfe der Gasgesetze die spez. Wärme bei konstantem Volumen. Die Methode hat den Vorteil, dafs die enormen Drucke Dissoziationserscheinungen hindern, die bei geringerem Druck auftreten und die Daten trüben können, indem sie die Reaktion bei hoher Temperatur unvollständig machen. Mallard und Le Chatelier berechneten auf diese Art für die mittlere spez. Wärme pro Mol bei konstantem Volumen

$$\text{Permanente Gase} = 4{,}76 + 0{,}00122\,t$$
$$\text{Wasserdampf} \;\ldots = 5{,}78 + 0{,}00286\,t$$
$$\text{Kohlensäure} \;\ldots = 6{,}5 \;+ 0{,}00387\,t.$$

[1]) Berl. Ber. 33 (1900) 1110. Nernst, Z. phys. Chemie 46 (1903) 720.

[2]) Beschreibung und Abbildung in der sechsten Vorlesung.

In neuerer Zeit hat dann Langen[1]) die spez. Wärmen der Gase wieder nach der ursprünglichen Methode von Mallard und Le Chatelier bestimmt und gefunden:

Permanente Gase $4{,}8 + 6{,}0 \cdot t \cdot 10^{-4}$
Wasserdampf . . $5{,}9 + 2{,}15 \cdot t \cdot 10^{-3}$
Kohlensäure . . . $6{,}7 + 2{,}6 \cdot t \cdot 10^{-3}$.

Alle seine Werte bedeuten mittlere spez. Wärme zwischen 0^0C und t^0C bei konstantem Volumen. Sie gelten speziell für ein Temperaturintervall von 1300^0 bis 1700^0, entsprechen in diesem Bereich den beobachteten Drucken mit guter Genauigkeit und sind bis 2000^0 mit Fehlern von höchstens 3% behaftet.

Die Berechnung der Langenschen Versuchsexplosionen hat durch Schreber[2]) eine Kritik erfahren. Langen gewinnt nämlich unmittelbar aus seinen Beobachtungen für die mittlere spez. Wärme bekannter Gemenge aus Kohlensäure, Wasserdampf und permanenten Gasen zwischen 0^0C und 1300^0C, 0^0C und 1500^0C und 0^0C und 1700^0C drei lineare Gleichungen. Da nun die mittleren spez. Wärmen der drei Bestandteile (1. permanente Gase, 2. Wasserdampf, 3. Kohlensäure) die drei Unbekannten sind, so ist es möglich, sie aus den drei linearen Gleichungen direkt zu berechnen. Schreber erhält so:

Permanente Gase $4{,}879 + 0{,}00053\ t$
Wasserdampf . . $7{,}456 + 0{,}001165\ t$
Kohlensäure . . . $7{,}771 + 0{,}00189\ t$.

Langens eigene Berechnung hingegen geht von der Annahme aus, dafs die mittlere spez. Wärme der permanenten Gase von Mallard und Le Chatelier bei ihren Explosionsversuchen mit

$$c_v = 4{,}8 + 0{,}0006\ t$$

richtig bestimmt sei, und führt auf Grund dieser Annahme zu den oben gegebenen Werten.

Aus Schrebers kritischen Ausführungen wird klar, dafs die mittlere spez. Wärme des Wasserdampfes zwischen 0^0C und 1300^0 bzw. 1700^0C von Langen relativ unsicher bestimmt ist.

Wenn wir schliefslich anführen, dafs die Werte für die mittlere spez. Wärme der permanenten Gase bei hohen Temperaturen dadurch eine Kontrolle erfahren haben, dafs Stevens

[1]) Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesen, Heft 8. Berlin 1903.

[2]) Dinglers polytechn. Journ. 318 (1903) 433.

mit dem akustischen Thermometer von Quincke bei hohen Temperaturen in Luft das Verhältnis der wahren spez. Wärme bei konstantem Drucke zu der wahren spez. Wärme bei konstantem Volumen feststellte, und wenn wir anmerken, dafs der von ihm gefundene Wert dieses Verhältnisses $\varkappa = 1{,}34 \pm 0{,}01$ mit den Werten harmoniert[1]), die nach Mallard und Le Chatelier, sowie Langen und Schreber sich berechnen, während die Übereinstimmung mit dem Werte, den Mallard und Le Chatelier aus den zerquetschungsmanometrischen Daten rechnen, mangelhaft ist, so bleiben weitere Resultate nicht mehr zu berichten.

Zusammenstellung der Werte der spez. Wärmen.

Wir nehmen nunmehr eine Zusammenstellung vor, in welcher wir noch einige Ausdrücke nachtragen.

Wir führen für die Kohlensäure an:

1. $c_v = 4{,}33\ (T \cdot 10^{-2})^{0{,}367}$ nach Mallard und Le Chatelier (Explosionsmethode). Grundlage: Explosionsdrucke bei Gasexplosionen, die mit der Temperatur 2000° C verknüpft waren, und Regnaults Zahlen.

2. $c_v = 6{,}7 + 2{,}6 \cdot t\ 10^{-3}$ nach Langen. Grundlage: Explosionsdrucke bei 1300°, 1500°, 1700°.

3. $c_v = 7{,}771 + 0{,}00189\ t$ nach Schreber. Grundlage: Langens sub 2) genannte Versuche.

4. $c_v = 6{,}5 + 0{,}00387\ t$ nach Mallard und Le Chatelier. Grundlage: Versuche mit dem Zerquetschungsmanometer.

5. Schliefslich ist anzufügen, dafs Le Chatelier[2]) sich später entschlossen hat, alle spez. Wärmen auf Grund der Vorstellung zu formulieren, dafs die spez. Wärme der Gase bei konstantem Drucke gegen den absoluten Nullpunkt hin zum Werte 6,5 pro Mol konvergiert. Die Werte, die er danach für die mittlere spez. Wärme bei konstantem Druck für die wahrscheinlichsten ansieht, sind

$$\begin{aligned} \text{permanente Gase} &= 6{,}5 + 0{,}0006\ T \\ \text{Wasserdampf} &= 6{,}5 + 0{,}0029\ T \\ \text{Kohlensäure} &= 6{,}5 + 0{,}0037\ T. \end{aligned}$$

[1]) Methode und Kritik des Ergebnisses durch Kalähne siehe in der sechsten Vorlesung.

[2]) Compt. Rend. 104 (1887) 1780 und cours de chimie industrielle. Dies sind die Werte, welche Herr v. Jüptner (Z. anorg. Chem. 38 (1904) 63) benutzt.

Für Wasserdampf haben wir folgende Formeln:

a) $c_v = 5{,}61 + 3{,}28 \cdot t \cdot 10^{-3}$ nach Mallard und Le Chatelier. Grundlage: Explosionsbeobachtungen bei ca. 3350°. Regnaults Zahl für 120°—220°. Kontrolle durch Explosionsversuche mit Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff unter Zugrundelegung von Formel 1 für CO_2.

b) $c_v = 5{,}78 + 2{,}86 \cdot t \cdot 10^{-3}$ nach Mallard und Le Chatelier. Grundlage: Beobachtungen mit dem Zerquetschungsmanometer.

c) $c_v = 7{,}456 + 0{,}001165\ t$ nach Schreber. Grundlage: Langens Versuche.

d) $c_v = 5{,}9 + 2{,}15\ t \cdot 10^{-3}$ nach Langen. Grundlage: Explosionen bei 1300°, 1500°, 1700° C.

Da es nun für unsere Wassergasbetrachtungen auf die Differenz der mittleren spez. Wärmen von Kohlensäure und Wasserdampf ankommt, so wollen wir diese Formeln benutzen, um die Werte dieser Differenz für eine Anzahl Temperaturen zu berechnen. Wir wollen ferner statt der Celsiusgrade die absoluten Temperaturen einführen.

Wir wählen zunächst Langens Werte für konstantes Volumen[1]):

$$c_v CO_2 = 5{,}280 + 2{,}6 \cdot 10^{-3}\ T$$
$$c_v H_2O = 4{,}726 + 2{,}15 \cdot 10^{-3}\ T$$
$$c_v CO_2 - c_v H_2O = 0{,}554 + 0{,}45 \cdot 10^{-3}\ T.$$

Damit wird $c_v CO_2 - c_v H_2O$ im Intervall von 0° abs. bis T gleich:

°C =	1227	1427	1627	1827
T	1500	1700	1900	2100
cal.	+ 1,23	+ 1,34	+ 1,40	+ 1,50.

Wir wählen zweitens Schrebers Daten für konstantes Volumen:

$$c_v CO_2 = 6{,}739 + 0{,}00189\ T$$
$$c_v H_2O = 6{,}82 + 0{,}001165\ T$$
$$c_v CO_2 - c_v H_2O = -0{,}081 + 0{,}000725\ T.$$

[1]) Die Umrechnung erfolgt nach folgendem Beispiel:

Langen gibt

$$c_v CO_2 \text{ (zwischen 0 und } t) = 6{,}7 + 0{,}0026\ t,$$

daraus folgt

$$c_v CO_2 \text{ (wahr bei } t) = 6{,}7 + 0{,}0052\ t,$$

daraus

$$c_v CO_2 \text{ (wahr bei } T) = 6{,}7 + 0{,}0052\ (T - 273) = 5{,}28 + 0{,}0052\ T,$$

daraus

$$c_v CO_2 \text{ (zwischen 0 und } T) = 5{,}28 + 0{,}0026\ T.$$

Damit wird $c_{v\,CO_2} - c_{v\,H_2O}$ im Intervall von 0^0 abs. bis T gleich:

^{0}C	1227	1427	1627	1827
T	1500	1700	1900	2100
cal.	+1,00	+1,15	+1,30	+1,44

Wir wählen drittens die Werte von Mallard und Le Chatelier nach der Methode des Zerquetschungsmanometers

$$c_{v\,CO_2} = 4{,}39 + 0{,}00387\,T$$
$$c_{v\,H_2O} = 4{,}22 + 0{,}00286\,T$$
$$c_{v\,CO_2} - c_{v\,H_2O} = 0{,}1685 + 0{,}00101\,T.$$

Damit wird $c_{v\,CO_2} - c_{v\,H_2O}$ im Intervall von 0^0 abs. bis T gleich:

^{0}C	1227	1427	1627	1827
T	1500	1700	1900	2100
cal.	+1,684	+1,886	+2,088	+2,289.

Hoitsemas Betrachtungen über das Wassergasgleichgewicht.

Wir wollen danach zu Hoitsemas Behandlung des Wassergasgleichgewichtes zurückkehren. Hoitsema greift aus den Formeln für die Abhängigkeit der spez. Wärme der Gase von der Temperatur zunächst diejenigen heraus, welche Mallard und Le Chatelier aus den Versuchen mit dem Zerquetschungsmanometer gerechnet haben und nimmt sie für richtig. Mit ihrer Hilfe berechnet sich der Unterschied der spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe bei der Wassergasreaktion leicht zu

$$6{,}5 + 0{,}00387\,t$$
$$5{,}78 + 0{,}00286\,t$$
$$0{,}72 + 0{,}00101\,t.$$

Damit gelangt man mit Hilfe von Berthelots Wert für die Wärmetönung bei 18^0 C zu dem Ausdrucke:

$$Q_t = -10111 + 0{,}72\,t + 0{,}00101\,t^2,$$

oder mit Einführung absoluter Temperaturen:

$$Q_T = -10232 + 0{,}1685\,T + 0{,}00101\,T^2.$$

Hoitsema stellt fest, dafs danach die Wärmetönung der Wassergasreaktion bei 2825^0 C Null werden mufs, wie man leicht erkennt, wenn man den Wert (2825 + 273) für T in die eben gegebene Gleichung einführt. Hoitsema überlegt nun, dafs die Gleichgewichtskonstante an der Stelle ein Maximum werden mufs, an der die Wärmetönung der Reaktion durch Null geht. Dies folgt aus unserer früheren Gleichung (s. S. 64):

$$\frac{d\ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}.$$

Denn nach dieser Gleichung wird ein Zuwachs $d\ ln\ K$ solange einen Zuwachs der Temperatur $d\,T$ begleiten, als Q einen negativen Wert hat. Danach aber, wenn das Vorzeichen von Q bei weiterer Temperatursteigerung das entgegengesetzte wird, mufs $d\ ln\ K$ negativ und mithin die Gleichgewichtskonstante kleiner werden. Hoitsema findet nun, dafs das Zusammensetzungsverhältnis der bei Horstmanns Versuchen über die Explosion von Kohlenoxydwasserstoff mit unzureichendem Sauerstoff entstehenden Gase ein Maximum

$$\frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{H_2} \cdot C_{CO_2}} = 6{,}25$$

erkennen läfst. Er berechnet weiter mit Hilfe der angeführten spez. Wärmen und mit Hilfe der bekannten Verbrennungswärmen von Kohlenoxyd und Wasserstoff, auf welcher Temperatur sich die Gase bei Horstmanns Versuchen in den Fällen befunden haben mögen, in denen ihr Zusammensetzungsverhältnis diesen maximalen Wert aufweist. Das Resultat ist, dafs sich eine Temperatur von 2700° C ergibt, die dem Werte von 2825° C offenbar sehr nahe liegt.

Luggins Betrachtungen über das Wassergasgleichgewicht.

Das Ergebnis der Rechnung, welches hier ausführlich dargestellt ist, weil es eine grofse Rolle in der weiteren Bearbeitung der Frage gespielt hat, scheint beim ersten Anblick geeignet, die Frage nach der Lage des Wassergasgleichgewichtes bei allen Temperaturen zu erledigen.

Wenden wir nämlich unsere Formel an

$$A = Q_0 - \sigma' T ln\, T - \sigma'' T^2 - R T ln \frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{H_2} \cdot C_{CO_2}} + \text{konst. } T,$$

so ergibt sich mit leichter Umformung für den Fall des Gleichgewichtes, wo A = Null und $\frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{H_2} \cdot C_{CO_2}}$ gleich K ist:

$$0 = \frac{Q_0}{R\,T} - \frac{\sigma'}{R} ln\, T - \frac{\sigma''}{R} T - ln\, K + k'.$$

Die Konstante k' hat den Wert $\frac{\text{konst.}}{R}$.

Führen wir schliefslich dekadische Logarithmen ein, so erhalten wir ($ln = 2{,}3 \log^{10}$).

$$\log^{10} K = \frac{Q_0}{2{,}3 \cdot R \cdot T} - \frac{\sigma'}{R} \log^{10} T - \frac{\sigma''}{2{,}3\,R} T + k''.$$

Hier ist k'' gleich $\frac{\text{konst.}}{2{,}3 \cdot R.}$ Mit Einführung der numerischen Werte ergibt sich:

$$\log^{10} K = -\frac{10232}{2{,}3 \cdot R \cdot T} - \frac{0{,}1685}{R} \log^{10} T - \frac{0{,}00101}{2{,}3 \cdot R} T + k''.$$

Man sieht sofort, dafs man die Konstante k'' ohne weiteres berechnen kann, wenn feststeht, dafs die Gleichgewichtskonstante K für $T = 2825 + 273$ den Wert 6,25 besitzt.

Diese Überlegung[1]), welche Luggin angestellt hat, führt (mit R rund $= 2$ gesetzt) zu:

$$log^{10} K = -\frac{2232}{T} - 0{,}08463 \log^{10} T - 0{,}0002203\, T + 2{,}4943.$$

Gehen wir auf unsere Hauptformel zurück, so können wir diese danach schreiben:

$$A = -10232 - 0{,}1685\, T ln\, T - 0{,}00101\, T^2 - RT ln \frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{H_2} \cdot C_{CO_2}} + 10{,}725\, T.$$

Kritik von Hoitsemas Betrachtungen.

Betrachten wir nun aber die Grundlage kritisch, so treten uns eine Reihe schwerwiegender Bedenken entgegen. In erster Linie hängt die Richtigkeit der Überlegung offenbar ganz von der Genauigkeit ab, mit der die spez. Wärmen, die Mallard und Le Chatelier in geschilderter Weise gewonnen haben, der Wahrheit entsprechen und zwar in doppelter Weise. Wenn nämlich die spez. Wärmen von Kohlensäure und Wasserdampf einzeln nur ein wenig anders sind, so wird ihre an sich kleine Differenz leicht schon erheblich von dem Wert $0{,}1685 + 0{,}00101\, T$ verschieden sein. Eine kleine Verschiedenheit des zweiten Gliedes (d. i. $0{,}00101\, T$) genügt aber, um für jene Temperatur bei der Q gleich Null wird, eine ganz andere Zahl zu liefern. Ein Beispiel wird dies erläutern.

Nimmt man die Werte von Langen bei allen Temperaturen als gültig, so wird die Differenz der spez. Wärmen von Kohlensäure und Wasserdampf $0{,}554 + 0{,}00045\, T$. Man erhält dann bei gleichartiger Entwicklung

$$Q_T = -10298 + 0{,}554\, T + 0{,}00045\, T^2$$

und Q ergibt sich erst bei ca. 4000° C, also bei einer mehr als 1000° höheren Temperatur als Null.

---

[1]) Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. (1898) 713.

Die Werte der spez. Wärmen bestimmen zweitens die Temperatur, welche sich für die Gasmischung im Explosionsmoment auf Grund der Wärmetönungen für Kohlenoxyd- und Wasserstoffverbrennung berechnet. Hierbei kommt nicht die Differenz, sondern die Summe der spez. Wärmen in Betracht. Eine Ungenauigkeit der Differenz bedingt keineswegs eine merkliche Ungenauigkeit der Summe und umgekehrt. Die Übereinstimmung der Temperaturen, die Hoitsema für das Maximum einerseits aus der Wärmetönung, anderseits aus Horstmanns Gasanalysen ableitet, ist also ebenso unsicher wie die Temperatur bei der die Wärmetönung Null wird.

Die andere Grundlage des Hoitsemaschen Wertes ist die Zahl 6,25 für den maximalen Wert, welchen das Verhältnis

$$\frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} = K$$

bei den Explosionsversuchen erreicht. Die Rechnung von Hoitsema kann nur richtig sein, wenn dieses Verhältnis, nachdem es sich bei nahezu 3000° im Explosionsmoment eingestellt hat, beim Abkühlen erhalten bleibt. Es ist aber unwahrscheinlich, dafs diese Abkühlung plötzlich genug erfolgen sollte, um die bei jener höchsten Temperatur erreichte Gaszusammensetzung zu stabilisieren.

Hoitsema selbst beachtet, dafs Macnab und Ristori über die bei der Explosion von Sprengstoffen auftretenden Gase, welche aus Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff, Wasserstoff und Wasserdampf bestehen, Versuche gemacht haben, welche mit Horstmanns Ergebnis nicht stimmen, und nur mit Hilfe der Annahme damit zu vereinigen sind, dafs bei Macnab und Ristori die Gase während der Abkühlung noch weiter reagierten. Es ist aber noch weiter darauf zu verweisen, dafs die Wiederholung und Variation von Horstmanns Experimenten durch Bötsch[1]) und vornehmlich durch Dixon[2]) Ergebnisse gezeitigt hat, welche mit denen von Horstmann vorerst gar nicht zu vereinigen sind und die Vermutung erwecken, dafs hier ein Einflufs der Gefäfswandung auf das Resultat des Explosionsvorganges besteht, der dessen Verwertung für Gleichgewichtsrechnungen ausschliefst.

---

[1]) Lieb. Ann. 210 (1881) 207.

[2]) Philos. Trans. Roy. Soc. 175 (1884) 618.

Im Hinblick auf diese Überlegungen mufs es nun zunächst sehr überraschen, dafs die von Luggin auf Hoitsemas Rechnung basierte Formel Versuche von Harries.

$$\log^{10} K = -\frac{2232}{T} - 0{,}08463 \log^{10} T - 0{,}0002203\, T + 2{,}4943$$

sich gut Beobachtungen von Harries[1]) anpafst, die Luggin zur Prüfung des Ausdruckes verwenden konnte. Harries hatte auf Veranlassung von H. Bunte Wasserdampf über glühende Kohlen geleitet und die Zusammensetzung des entstehenden Gemenges von Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd bestimmt. Unveränderter Wasserdampf bildete den vierten Bestandteil des Gemenges. Die Ergebnisse von Harries, berechnet von Luggin, sind die folgenden:

t°C	H_2	CO	CO_2	H_2O	Gasstrom Liter-Sek.	K beobachtet	K berechnet Luggin
674	8,41	0,63	3,84	87,12	0,9	1,70	0,49
758	22,28	2,67	9,23	65,82	1,8	0,85	0,70
838	28,68	6,04	11,29	54,09	3,66	1,01	0,98
838	32,77	7,96	12,11	47,15	3,28	0,94	0,98
861	36,48	11,01	13,33	39,18	5,3	0,89	1,07
954	44,43	32,70	5,66	17,21	6,3	2,25	1,41
1010	47,30	48,20	1,45	3,02	6,15	2,12	1,65
1060	48,84	46,31	1,25	3,68	9,8	2,78	1,88
1125	50,73	48,34	0,60	0,303	11,3	0,48	2,11

Aus den mitgeteilten Gaszusammensetzungen ist zunächst das Verhältnis $\frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} = K$ berechnet. Daneben sind die Werte von K gestellt, die sich für die bezüglichen Temperaturen nach der Lugginschen Gleichung ableiten.

Unternommen, um festzustellen, wie Wasserdampf auf glühende Kohle wirkt, ausgeführt mit einer Versuchsanordnung, bei der die Konstanz der Temperatur wie ihre Messung schlecht verbürgt war, weisen diese Versuche doch mit Ausnahme weniger eine überraschende Annäherung zwischen den Werten $\frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}$ und den von Luggin abgeleiteten K-Werten auf.

Um die Gleichgewichtskonstante genauer festzulegen, unternahm dann Boudouard Experimente, bei denen er Kohlensäure und Wasserstoff in ein evakuiertes heifses Gefäfs brachte, Versuche von Boudouard.

[1]) Journ. f. Gasbel. und Wasserversorg. (1894) 82.

in dem sich Platin als Kontaktsubstanz befand. Nach längerem Erhitzen wurden die Gase herausgesogen und die Zusammensetzung bestimmt. Die Ergebnisse sind vollständig unverwendbar ausgefallen. Denn die Gaszusammensetzung vor und nach dem Versuch befriedigte nicht die stöchiometrische Gleichung der Reaktion. Wandte Boudouard z. B. ein Gemenge von 51% CO_2 und 49% H_2 an, so mufste nach dem Versuch $CO + CO_2$ wieder 51% und $H_2 + H_2O$ wieder 49% nach der Reaktionsgleichung betragen. Statt dessen fand er z. B. für $CO + CO_2$ 60,2% und für $H_2 + H_2O$ 39,8%. Hahn hat gegen Boudouards Versuche noch andere zutreffende Einwendungen vorgebracht. Danach erfuhr der Gegenstand durch Hahn (Z. f. phys. Chemie 44, 513 und 48, 735) eine sorgfältige Bearbeitung.

Versuche von Hahn.

Hahn leitete über Platin als Kontaktsubstanz einerseits Kohlensäure und Wasserstoff, anderseits Kohlenoxyd und Wasserdampf. Die Werte für das Gleichgewicht, die er im ersten Fall erhielt, sind unter a), die im zweiten Fall gefundenen unter b) verzeichnet. Die Berechnung ist von Hahn in zweierlei Weise geführt; einmal mit dem Ausdruck von Luggin, dann mit demselben Ausdruck, in welchem lediglich die thermodynamisch unbestimmte Konstante die kleine Änderung von 2,4943 in 2,5084 erfahren hat.

t	T	a	b	Mittel	K berechnet mit 2,4943	K berechnet mit 2,5084
686	959	0,534	—	—	0,505	0,522
786	1059	0,872	0,808	0,840	0,790	0,851
886	1159	1,208	1,186	1,197	1,133	1,170
986	1209	1,596	1,545	1,571	1,520	(1,570)
1005	1278	1,62	—	—	1,597	1,650
1086	1359	—	1,96	—	1,938	2,002
1205	1478	2,126	—	—	2,457	2,538
1405	1678	2,49	—	—	3,320	3,433

In dem Intervall zwischen 686° und 1086° C stimmen Hahns Versuche überraschend gut mit Hoitsema-Luggins Kurve. Die beiden Werte von 1205° und 1405° fallen aus der Reihe heraus. Hahn hat später eine andere Berechnung versucht, um diese Werte verständlich zu machen. Er benutzt Le Chateliers Vorstellung, nach der alle Gase denselben Wert 6,5 der spez. Wärme bei konstantem Druck beim absoluten Nullpunkt aufweisen; er benutzt ferner ebenso wie Le Chatelier die Annahme, dafs sich die spez. Wärme bei beliebiger Temperatur

näherungsweise in der linearen Form $6{,}5 + xT$ darstellen lassen, wählt aber andere Werte für x als Le Chatelier selbst. Er setzt nämlich für die mittlere spez. Wärme der Kohlensäure bei konstantem Druck zwischen 0 und T pro Mol $6{,}5 + 0{,}0042\ T$ und für die gleiche Gröfse beim Wasserdampf $6{,}5 + 0{,}0024\ T$. Le Chatelier selbst nimmt für die Kohlensäure $6{,}5 + 0{,}0037\ T$ und für den Wasserdampf $6{,}5 + 0{,}0029\ T$, wie wir früher sahen. Die anscheinend geringfügige Änderung Hahns an Le Chateliers Werten bedeutet, dafs die Differenz der spez. Wärmen von Kohlensäure und Wasserdampf völlig abweichend herauskommt[1]), nämlich zu $0{,}0018\ T$ statt zu $0{,}0008\ T$. Hahn hat eine Motivierung seines Vorgehens durch den Vergleich seiner Werte für die spez. Wärmen mit den Beobachtungen dieser Gröfse bei hohen Temperaturen nicht versucht. Er hat sich begnügt, festzustellen, dafs die Beobachtungen, die er bei 1205° und 1405° über das Gleichgewicht gemacht hat, weniger falsch erscheinen, wenn er die angeführten Annahmen über die spez. Wärmen und die daraus fliefsende Formel

$$\log K = -\frac{2226}{T} - 0{,}0003909\ T + 2{,}4506$$

zur Berechnung benutzt. Er erhält so:

ber. K	0,57	0,86	1,19	1,55	1,62	1,91	2,33	2,94
gef. K	0,53	0,84	1,20	1,57	(1,62)	1,96	2,13	2,49
° C	686	786	886	986	1005	1086	1205	1405.

Hahns Ergebnisse bei 1205° u. 1405°.

Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung bei 1205° und 1405° C liefert Hahns Annahme offenbar nicht. Man wird deshalb fragen, ob diese Werte von Hahn nicht eine andere Erklärung finden. Haber und Richardt sowie Allner,

[1]) Besonders anschaulich wird dies, wenn man die Werte $c_{(p)CO_2} - c_{(p)H_2O}$ berechnet, wie wir dies früher (S. 117) getan haben. Nach Le Chatelier ist dieser Wert gleich $0{,}0008\ T$, nach Hahn $0{,}0018\ T$. Setzen wir, wie früher:

t =	1227	1427	1627	1827
T =	1500	1700	1900	2100,

so erhalten wir:

Le Chatelier	+ 1,2	+ 1,36	+ 1,52	+ 1,68
Hahn	+ 2,7	+ 3,06	+ 3,42	+ 3,78.

Während die Differenzen nach Le Chatelier sich durchaus denen von Langen, Schreber und Mallard und Le Chatelier anschliefsen, sind Hahns Werte der Differenz erheblich anders und durch keinerlei Beobachtung gestützt.

der ihre Untersuchung fortsetzte, haben untersucht, wie rasch sich die Zusammensetzung einer im Wassergasgleichgewicht befindlichen Gasmasse mit der Temperatur ändert, wenn man sie ohne Berührung mit festen Wänden abkühlt. Sie fanden, dafs sich bei einer Temperaturabnahme von mittlerer Geschwindigkeit oberhalb 1600° C die Einstellung des Wassergasgleichgewichts rapid vollzieht; unterhalb 1600° ist die Einstellungsgeschwindigkeit unzureichend. Aus Hahns eigenen Beobachtungen sehen wir, dafs Platin diese Temperatur rascher Einstellung auf ca. 700° C erniedrigt. Es ist lediglich natürlich, anzunehmen, dafs an Porzellan, Quarz und ähnlichen festen Stoffen sich ein mittlerer Wert finden wird, denn allgemein werden Gasreaktionen durch feste, heifse Wände beschleunigt. Damit aber wird wahrscheinlich, dafs Hahns Gase ihre Zusammensetzung oberhalb 1100° noch änderten, als sie das als Kontaktsubstanz dienende Platin verlassen hatten und sich bei Berührung mit den Quarzwänden des Apparats abkühlten. Hahn hat diesen Gedanken nicht aufser acht gelassen, aber geglaubt, eine Sicherheit gegen eine solche Zusammensetzungsänderung in der Beobachtung zu finden, dafs er bei langsamem und raschem Gasstrom gleiche Resultate erhielt. Diese Schlufsweise ist, wie Nernst betont, nicht bindend. Das Temperaturgefälle, welches die Gase beim Austritt aus einem hoch erhitzten Ofen erleiden, wächst nicht in demselben Mafse wie die Geschwindigkeit ihrer Bewegung, sondern hängt von der Wärmeleitung des Gases und dem Wärmetransport desselben erheblich ab. Eine Gewähr gegen ein Verschieben des Gleichgewichts bei der Abkühlung wäre nur dann vorhanden gewesen, wenn die Gase vom glühenden Platin weg unmittelbar in ein gekühltes Rohr getreten wären. Ein weiteres Bedenken erwächst daraus, dafs oberhalb 1100° C der von Hahn als Material für das Reaktionsgefäfs benutzte Quarz nach Versuchen von Villard[1]), von Jaquerod und Perrot[2]) und von Berthelot[3]) für Wasserstoff und manche andere Gase grofse Durchlässigkeit zeigt. Besonders charakteristisch erscheint ein Ergebnis von Berthelot, der in ein Quarzrohr von 5 ccm Inhalt 1 ccm Wasserstoff von Atmosphärendruck bei gewöhnlicher Temperatur einfüllte, das Rohr zuschmolz und eine Stunde auf 1300° C erhitzte. Nach dem

Einstellungsgeschwindigkeit des Wassergasgleichgewichts.

Gasdurchlässigkeit von Quarz und Porzellan.

[1]) Compt. Rend. 130 (1900) 1752.
[2]) » » 139 (1904) 789.
[3]) » » 140 (1905) 821.

Abkühlen waren von dem angewandten Wasserstoff 44 % verschwunden und 12 % Stickstoff zugekommen. Bei anderen Versuchen wurde Kohlenstoff im Vakuum in einer Quarzröhre beim Erhitzen auf 1300° bis 1325° C unter Kohlenoxydbildung angegriffen, indem Sauerstoff durch den Quarz hinzu diffundierte. Wir besitzen in der Tat kein Gefäfsmaterial, welches oberhalb 1200° C gegen die Wassergasbestandteile zuverlässig dicht wäre. Platin ist wie Quarz durchlässig für Wasserstoff, während Porzellan nach Angabe von Le Chatelier und Boudouard[1]) gegen 1200° C deutliche, nach Messungen von Crafts bei 1350° C sogar binnen einer Stunde schon erhebliche Mengen (2 mg bei einem Porzellangefäfs von 60 bis 70 ccm Inhalt) Wasserdampf durchläfst. Überdies wirkt das Porzellan durch einen kleinen Eisenoxydgehalt, den es zu enthalten pflegt, chemisch auf den Wasserstoff bei hoher Temperatur ein. Aber wir haben noch einen direkten Beweis gegen die Hahnschen Werte oberhalb von 1086° C. Haber, Richardt und Allner nämlich, welche das Wassergasgleichgewicht in offenen Flammen bestimmten, fanden zwischen 1250° und 1500° C. Werte, welche sich der ursprünglichen Berechnung von Hahn durchaus anschliefsen,

$$\log K = -\frac{2232}{T} - 0{,}08463 \log^{10} T - 0{,}0002203\, T + 2{,}5084,$$

so dafs diese als eine getreue Beschreibung der Lage des Wassergasgleichgewichts zwischen ca. 680° C und ca. 1480° C, also über einen Bereich von 800° C hinweg gelten mufs.

Zusammenfassung.

Angesichts dieses Ergebnisses wird es zunächst nützlich sein, eine kleine Zusammenstellung der Werte zu geben, welche sich für die Gleichgewichtskonstante und ihre Veränderung mit der Temperatur ergeben, wenn wir statt der spez. Wärmen von Mallard und Le Chatelier (Methode des Zerquetschungsmanometers) andere Angaben zugrunde legen. Wir berechnen deshalb die Werte von K

1. mit der Wärmetönung nach Berthelot und den spez. Wärmen für Kohlensäure und Wasserdampf, die Langen angegeben hat. Wir nehmen dabei $K = 1{,}57$ bei 986° C als sicher,
2. mit der Wärmetönung nach Berthelot und den spez. Wärmen für Kohlensäure und Wasserdampf, die Schreber aus Langens Beobachtungen berechnet hat. Wir nehmen dabei $K = 1{,}57$ bei 986° C als sicher.

[1]) Temperatures élevées Paris 1900, S. 47.

Aus 1) folgt der Ausdruck:

$$\log K = -\frac{2245}{T} - 0{,}2783 \log T - 0{,}0000981 \cdot T + 2{,}9653,$$

hingegen aus 2):

$$\log K = -\frac{2213}{T} + 0{,}04061 \log T - 0{,}000158\, T + 2{,}0266.$$

Daneben sind (3) nochmals die von Hahn beobachteten Zahlen gestellt, ferner (4) die Ergebnisse nach Hahns früherem Ausdruck (S. 122) und schliefslich (5) Zahlen, welche nach einer weiterhin zu erörternden, völlig abweichend konstruierten Formel berechnet sind. Diese lautet:

$$\log K = -\frac{2116}{T} + 0{,}783 \log T - 0{,}00043 \cdot T.$$

t	T	1	2	3	4	5
686	959	0,50	0,49	0,534	0,52	0,52
786	1059	0,79	0,78	0,840 ± 0,032	0,85	0,82
886	1159	1,15	1,12	1,197 ± 0,011	1,17	1,19
986	1259	(1,57)	(1,57)	1,571 ± 0,026	(1,57)	1,60
1005	1278	—	—	1,62	1,65	—
1086	1359	2,04	2,05	1,956	2,00	2,04
1205	1478	2,67	2,66	[2,126]	2,54	2,60
1405	1678	3,69	3,75	[2,49]	3,43	3,48
1500	1773	—	4,27	—	—	3,87
1600	1873	4,70	4,81	—	4,24	4,24

Wir sehen zunächst, dafs die Zahlen unter 1) [bis 1405° C wenigstens] von denen unter 4) und 2) nicht erheblich differieren. Bei 1) aber sind Langens spez. Wärmen zugrunde gelegt, welche wie wir früher sahen mit Hoitsemas Maximum ganz unverträglich sind. Daraus sieht man, dafs die Beobachtungen von Harries, Hahn, Haber Richardt und Allner zur Bestätigung des Hoitsemaschen Maximums untauglich sind. Für sich allein betrachtet aber hat dasselbe keine Bedeutung und scheidet damit für unsere weiteren Überlegungen aus.

Die thermodynamisch unbestimmte Konstante.

Überblicken wir nun die ganze Betrachtung so finden wir, dafs in unserer Formel

$$A = Q_0 - \sigma' T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \ln \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} + \text{konst. } T$$

bei Benutzung aller bisher erörterten Werte für die spez. Wärme die thermodynamisch unbestimmte Konstante einen grofsen Wert annimmt. Mit Mallard und Le Chateliers Werten (Zerquetschungsmanometer) rechnete sie Luggin zu + 10,725 aus.

Hahns Beobachtungen verändern diese Zahl in 11,438, durch Langens spez. Wärmen wird sie 13,521, durch Schrebers Berechnung derselben 9,24. Wir würden statt dessen den Wert Null erwarten. Eine Formel, welche diesen Wert ergibt, ist:

$$A = -9650 + 1{,}55\, T \ln T - 0{,}00195\, T^2 - RT \ln \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}.$$

Eine einfache Umformung dieser Formel liefert den zuvor angeführten Ausdruck, mit welchem die Konstanten der fünften Spalte der Tabelle auf voriger Seite berechnet sind, die sich den beobachteten Werten vortrefflich anpassen. Die Gröfse $c_{CO_2} - c_{H_2O}$ ist danach $-1{,}55 + 0{,}00195\, T$. Dieser Unterschied der mittleren spez. Wärmen zwischen 0^0 (abs.) und T^0, berechnet für eine Reihe von T Werten wie früher (S. 117), ergibt die Zahlen:

t^0 C	1227	1427	1627	1827
T	1500	1700	1900	2100
g · cal.	+ 1,37	+ 1,76	+ 2,15	+ 2,54

Diese Werte liegen nach Vorzeichen und Gröfse denen nahe, welche wir früher nach Mallard und Le Chatelier, Langen und Schreber gefunden haben. Da gerade das Intervall von 1300 bis 1700^0 relativ am besten studiert ist, so liegt in der Annäherung unserer Annahme an die von anderen Formeln in diesem Bereich gelieferten Werte eine Stütze derselben. Unterhalb 522^0 C kehrt sich nach unserer Formel das Vorzeichen der Differenz $c_{CO_2} - c_{H_2O}$ um. Daraus folgt aber nicht, dafs dies in Wahrheit der Fall ist. Unsere Annahme für diese Differenz beansprucht ihre Gültigkeit ausschliefslich bei höheren Temperaturen, wo der Wasserdampf sich wie ein ideales Gas verhält. Steigen wir zu tieferen Temperaturen hinab, so werden wir nach einem in der Physik sehr alltäglichen Verfahren eine andere Näherung wählen müssen. Es steht nichts im Wege, dafs bei dieser Näherung für tiefere Temperaturen wieder ein linearer Ausdruck gesetzt wird, bei dem aber das erste Glied positiv ist. Unsere Näherung sagt also nur aus, dafs die (mittlere) spez. Wärme des Wasserdampfes jene der Kohlensäure beim absoluten Nullpunkt um 1,55 pro Mol übertreffen würde, wenn die beiden Gase unter Bewahrung der idealen Eigenschaften bis zu diesem Punkte in derselben Weise ihre spez. Wärmen ändern würden wie bei den Temperaturen von 700 bis 1500^0 C, in welchen die Gleichgewichtsverhältnisse bestimmt sind. Wir setzen uns bei Annahme dieser Näherung nicht einmal notwendig

mit der von Hahn benutzten Vorstellung Le Chateliers in Widerspruch, nach der die wahre spez. Wärme (bei konstantem Druck) aller Gase gegen 6,5 beim absoluten Nullpunkt konvergiert. Denn unser linearer Ausdruck bildet offenbar nur einen Notbehelf anstatt eines mehrgliedrigen Ausdrucks, der sehr wohl der Le Chatelierschen Annahme entsprechen kann, der uns aber vorerst unbekannt ist.

Es bleibt noch ein Wort über die angenommene Wärmetönung $Q_0 = -9650$ zu sagen. Indem wir die Gültigkeit unserer Näherung nur für höhere Temperaturen und nicht mehr für gewöhnliche Temperaturen behaupten, verlieren wir die Berechtigung, mit ihrer Hilfe aus der bei gewöhnlicher Temperatur bestimmten Wärmetönung den Wert Q_0 zu berechnen. Ein richtiges Verfahren bestände darin, dafs wir aus dem Werte für gewöhnliche Temperatur (d. i. — 10000 bis — 10100 cal.) mit einer für mäfsige Temperaturen geltenden Näherung zunächst Q für etwa 500° C berechneten und dann mit unserem Werte für $c_{CO_2} - c_{H_2O}$ daraus Q_0 ableiteten. Die Veränderung der Wärmetönung ist aber eine so langsame mit der Temperatur, dafs es zulässig erscheint statt dessen schätzungsweise — 9650 cal. zu setzen. Wenn die Bestimmungen des Wassergasgleichgewichts und der spez. Wärmen genauer werden, so wird man leicht die Formel noch verbessern können. Inzwischen darf der Wert

$$A = -9650 + 1{,}55\, T \ln T - 0{,}00195\, T^2 - RT \ln \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}$$

zur Berechnung der Werte der Reaktionsenergie und des Gleichgewichtes für höhere Temperaturen (etwa oberhalb 500° C) empfohlen werden.

Aus den Beobachtungen von Hahn folgt noch eine bemerkenswerte Tatsache. Gegen 830° C wird die Gleichgewichtskonstante eins. Daraus ist zu schliefsen, dafs Kohlenoxyd und Wasserstoff bei dieser Temperatur gleich starke Reduktionsmittel, Kohlensäure und Wasserdampf gleich starke Oxydationsmittel sind. Bei niederer Temperatur wird hingegen Kohlenoxyd das stärkere Reduktionsmittel sein, bei höherer Wasserstoff.

Schlufsbetrachtung.

Überblicken wir die in dieser Vorlesung betrachteten Fälle, so zeigt sich, dafs die thermodynamisch unbestimmte Konstante ohne Widerspruch mit der Erfahrung als Null betrachtet werden kann. Dieses Ergebnis ist aber nicht scharf. Denn überall bestehen empfindliche Unsicherheiten hinsichtlich der spez. Wärmen

Nun gehen in unseren Formeln die Gaskonzentrationen nur mit dem Logarithmus ihres Verhältnisses, die spez. Wärmen aber mit einem Vielfachen ihrer Differenz ein, nämlich σ' mit dem Faktor lnT und σ'' mit dem noch viel gröfseren Faktor T, wenn wir den Ausdruck für $RlnK$ bilden. Das gibt Anlafs zu zwei naheliegenden Betrachtungen. Wenn man für den Idealfall bei den Gasen nicht nur die Beziehung $pv = RT$, sondern auch die Gleichheit und Temperaturkonstanz der spez. Wärme ansieht, so wird man bei den Gasreaktionen eine viel vollkommenere Annäherung an die idealen Bedingungen hinsichtlich der ersten wie hinsichtlich der zweiten Voraussetzung erwarten müssen. Man wird also in sehr weitem Umfange die erste Voraussetzung als erfüllt nehmen dürfen, ohne dasselbe hinsichtlich der zweiten zu tun. Denn der Logarithmus eines Verhältnisses wird von kleinen Veränderungen der beteiligten Gröfsen fast gar nicht, das Vielfache einer Differenz hingegen sehr stark beeinflufst. Daraus aber folgt weiter, dafs wir viel mehr Aussicht haben, genaue Kenntnis über die spez. Wärme der Gase bei hoher Temperatur aus chemischen Gleichgewichtsmessungen zu erhalten als durch kalorimetrische oder akustische Bestimmung. Bodensteins Jodwasserstoffuntersuchung im Vergleich zu Streckers akustischen Ergebnissen ist dafür sehr belehrend. Wir erhalten freilich aus den Gleichgewichtsbestimmungen bei reinen Gasreaktionen zunächst nur Differenzen der spez. Wärmen. Aber die am Schlusse der vorigen Vorlesung erläuterten Verhältnisse bei solchen Dissoziationen, bei denen neben festen Stoffen nur ein Gas beteiligt ist, erlauben uns, die spez. Wärmen mancher Gase (Kohlensäure bei Dissoziation von Karbonaten, Wasserstoff bei Dissoziation von Hydrüren, Stickstoff bei Dissoziation von Nitriden, Sauerstoff bei Dissoziation von Oxyden) hinzuzufinden, indem wir die gut zugänglichen spez. Wärmen der festen Stoffe und die Dissoziationsdrucke ermitteln.[1])

[1]) Die Erscheinung, dafs manche Stoffe allmählich »altern«, welche bei gewöhnlicher Temperatur öfters (siehe z. B. Haber und van Oordt, Z. f. anorg. Chem. 38 [1904] 378) beobachtet worden ist, kann solche Dissoziationsbeobachtungen bei hoher Temperatur gelegentlich sehr komplizieren. Man sehe z. B. Joulins Versuche mit Mangankarbonat (Ann. Chim. Phys. (4) 30 (1873) 277).

V. Vorlesung.

Beispiele von Reaktionen, die unter Änderung der Molekülzahl verlaufen.

Die zweite Klasse von Fällen, bei denen $\Sigma\nu'$ nicht Null ist, sondern die Molekülzahlen während der Reaktion sich ändern, erfordert zunächst wieder eine kleine Vorbetrachtung. Da hier der Druck maßgeblich ist, so benutzen wir nach früherer Begründung (S. 52) Partialdrucke in unseren Gleichungen. Dieser Gebrauch wird nicht allgemein geteilt. Durch Le Chatelier und Planck ist es vielfach üblich geworden, die sog. »numerischen« Konzentrationen zu verwenden. Diese sind mit den Partialdrucken beim Gesamtdrucke von 1 Atm. identisch und bei abweichendem Druck gleich dem Quotienten aus Partialdruck und Gesamtdruck. Bezeichnet man die numerischen Konzentrationen mit $\bar{c}$, so ist z. B. im Falle der Kohlensäurebildung, wenn P den Gesamtdruck darstellt:

Vorbemerkung über die numerischen Konzentrationen.

$$\bar{c}_{CO_2} = \frac{p_{CO_2}}{P},\quad \bar{c}_{CO} = \frac{p_{CO}}{P} \text{ und } \bar{c}_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{P}$$

also

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = \frac{\bar{c}_{CO_2} \cdot P}{c_{CO} \cdot P \cdot (\bar{c}_{O_2} \cdot P)^{1/2}} = \frac{\bar{c}_{CO_2}}{\bar{c}_{CO} \cdot \bar{c}_{O_2}^{1/2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{P}}.$$

Bildet man nun den Ausdruck für die Reaktionsenergie der Kohlensäurebildung, so erhält man mit den numerischen Konzentrationen[1]):

$$A = Q_0 - \sigma'_p\, T ln\, T - \sigma''\, T^2 - R\, T ln \frac{\bar{c}_{CO_2}}{\bar{c}_{CO} \cdot \bar{c}_{O_2}^{1/2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{P}} + \text{const. } T$$

[1]) Planks Gleichgewichtsdefinition lautet (Thermodynamik II. Aufl., 1905, § 241):

$$\bar{c}_1^{-\nu'} \cdot \bar{c}_2^{-\nu''} \cdots = a \left(\frac{T}{p}\right)^{\nu' + \nu'' + \cdots} \cdot e^{-\frac{b}{T}} \cdot T^c.$$

oder

$$A = Q_0 - \sigma'_p \, T ln T - \sigma'' T^2 + R T ln P^{1/2} - R T ln \frac{\bar{c}_{CO_2}}{c_{CO} \cdot \bar{c}_{O_2}^{1/2}} + \text{const. } T.$$

Das Resultat besteht, wie man sieht, darin, dafs der Einflufs des Druckes in dem Gliede $R T ln P^{1/2}$ einen besonderen Ausdruck erhält, während er bei unserer gewohnten Schreibweise

$$A = Q_0 - \sigma'_p \, T ln T - \sigma'' T^2 - R T ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} + \text{const. } T$$

nicht eigens herausgehoben ist. Es wird im folgenden von dieser Umformung nicht Gebrauch gemacht.

Dies geht ohne weiteres in unsere Formel über, wenn wir zunächst die Logarithmen bilden:

$$\Sigma \nu' ln \bar{c}^1 = ln a + \Sigma \nu' ln T - \Sigma \nu' ln p - \frac{b}{T} + c ln T.$$

Hier stellt p den Gesamtdruck dar, der mit den numerischen Konzentrationen zusammengezogen werden kann. Damit folgt:

$$0 = ln a + \Sigma \nu' ln T - \Sigma \nu' ln p' - \frac{b}{T} + c ln T.$$

Hier bedeutet nun $\Sigma \nu' ln p'$ die Gleichgewichtskonstante K_p. Der Wert $-b$ ist von Planck definiert als Q_0/R in unseren Zeichen. Der Wert $-c$ ist von ihm definiert als σ'_v/R in unseren Zeichen. Führen wir dies ein, so wird:

$$0 = \frac{Q_0}{RT} - \frac{\sigma'_v}{R} ln T + \Sigma \nu' ln T - \Sigma \nu' ln p' + ln a.$$

Beachten wir, dafs, wie wir früher (S. 52) sahen;

$$\sigma'_p = \sigma'_v - R \Sigma \nu'$$

und führen wir dies ein, indem wir zugleich mit RT multiplizieren, so folgt:

$$0 = Q_0 - \sigma'_p T ln T - R T \Sigma \nu' ln p' + (R ln a) T.$$

Die Gleichung ist also mit der unseren völlig gleichbedeutend. Nur ist der spezielle Wert $A = 0$, der für das Gleichgewicht gilt, eingesetzt und σ'' als Null betrachtet. Ferner steht statt unserer Konstante der Ausdruck $R ln a$, in dem a ebenfalls eine Konstante bedeutet, die lediglich aus rechnerischen Bequemlichkeitsgründen so gewählt ist. Planck vernachlässigt bei den Anwendungen allgemein den Unterschied der spez. Wärmen bei konstantem Volumen, nimmt also an, dafs die Wärmetönung Q_0 die Wärmetönung bei konstantem Volumen bei allen Temperaturen darstellt. Der zur Begründung angeführte »Erfahrungssatz, dafs die spez. Wärme eines Elementes in seinen verschiedenen Verbindungen denselben Wert hat«, wird von Planck selbst (l. c. § 51) nur als eine erste Näherung aufgefafst. Über die Geschichte dieses Satzes siehe S. 66.

Übersicht der Beispiele.

Wir besprechen nunmehr nach einer kurzen Betrachtung einschlägiger Verhältnisse bei Stickstoff-Sauerstoffverbindungen fünf Beispiele nämlich:

1. Die Kohlensäurebildung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff,
2. die Wasserbildung aus den Elementen,
3. den Deaconprozefs,
4. die Bildung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff,
5. die Bildung von Ammoniak aus den Elementen.

Stickstoffdioxyd u. Stickstofftetroxyd.

Den Schulfall der Gasgleichgewichte bei ungleicher Molekülzahl bildet die Entstehung von Stickstofftetroxyd aus Stickstoffdioxyd. Sie ist von Playfair und Wanklyn[1]), von R. Müller[2]), von Deville und Troost[3]), von Ed. und Lad. Natanson[4]), von Naumann[5]) und von Salet[6]) studiert, von Gibbs[7]), Boltzmann[8]), van 't Hoff[9]), Swart[10]) und Schreber[11]) rechnerisch behandelt worden.[12]) Diese intensive Bearbeitung ist historisch für die Begründung der Lehre von den gaschemischen Reaktionen sehr wichtig gewesen. Wir wollen den Fall deshalb nicht ganz übergehen, aber nur kurz behandeln, da er unserem Interesse ferner liegt. Wir benutzen Daten über die Gleichgewichtskonstante, die Schreber[13]) aus Versuchen der Brüder Natanson kritisch berechnet hat.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 122, 245.
[2]) » » » 122, 1.
[3]) Compt. Rend. 64, 237 (1867), vgl. auch Berl. Ber. 1878, 2045.
[4]) Wied. Ann. 24, 454 (1885) und 27 (1886), 606.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. VI, 205.
[6]) Compt. Rend. 67, 488.
[7]) Thermodynam. Studien, deutsch von Ostwald, S. 210 (Leipzig 1892).
[8]) Wied. Ann. 22, 72 (1884).
[9]) Studien zur chem. Dynamik von van t' Hoff-Cohen, Leipzig 1896. S. 156.
[10]) Zeitschr. f. phys. Chemie 7, 120 (1891).
[11]) Zeitschr. f. phys. Chemie 24 (1897), 651.
[12]) Man vgl. auch Nernst, Theor. Chemie, IV. Aufl., S. 437.
[13]) Schrebers Rechnung benutzt eine andere Definition der Gleichgewichtskonstante. Die seinige bezieht sich: 1. nicht auf die Bildung, sondern auf den Zerfall, 2. nicht auf $^1/_2$ Mol N_2O_4, sondern auf 1 Mol, 3. ist seine Druckeinheit nicht die Atmosphäre, sondern das Millimeter Quecksilber. Demzufolge stehen unsere Gleichgewichtskonstanten zu denen Schrebers in folgendem Umrechnungsverhältnis:

$$K_p = \sqrt{\frac{760}{K_p\,(\text{Schr.})}}$$

Zunächst entspricht der Reaktion

$$NO_2 \rightleftarrows {}^1/_2\, N_2O_4$$

die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{p_{N_2O_4}^{1/2}}{p_{NO_2}}$$

Sie kann aus Messungen der Gasdichte des Gemisches abgeleitet werden, da im Fortgang der Stickstofftetroxydbildung die Dichte wächst.[1]

Gleichgewichtskonstante im Falle der Stickstofftetroxydbildung.

Aus den Beobachtungen ergibt sich folgende Tabelle:

°C	T	K_p	$R\,ln\,K_p$
0,00	273	8,06	4,132
18,3	291,3	3,71	2,598
49,9	322,9	1,116	0,218
73,6	346,6	0,544	— 1,207
99,8	372,8	0,273	— 2,568.

Den Dissoziationsgrad x bei einem Gesamtdruck P des Gemenges kann man mit Hilfe dieser Tabelle leicht aus der Gleichgewichtskonstante K_p berechnen, wenn man überlegt, dafs sich der Gesamtdruck P aus den Partialdrucken von Stickstoffdioxyd und Stickstofftetroxyd zusammensetzt.

$$P = p_{NO_2} + p_{N_2O_4}.$$

Ferner wird man erwägen, dafs beim Spaltungsgrad x von einem ursprünglich vorhanden gedachten Mol Tetroxyd $1-x$ Mole N_2O_4 übrig und $2x$ Mole NO_2 entstanden sind. Es wird also der Gesamtdruck P ausgeübt durch $1-x+2x$ d. i. $1+x$ Mole. Der Partialdruck p_{NO_2} aber wird durch die $2x$ Mole NO_2, der Partialdruck $p_{N_2O_4}$ durch die $(1-x)$ Mole N_2O_4 geübt. Da sich der Partialdruck zum Gesamtdruck verhält wie die Mole, welche ihn üben, zur Gesamtzahl der Mole, so ist

$$\frac{p_{NO_2}}{P} = \frac{2x}{1+x} \text{ und } \frac{p_{N_2O_4}}{P} = \frac{1-x}{1+x}.$$

Die Gleichgewichtskonstante wird also dargestellt durch

$$\frac{p_{N_2O_4}^{1/2}}{p_{NO_2}} = K_p = \frac{\left(\frac{1-x}{1+x}\right)^{1/2}}{\left(\frac{2x}{1+x}\right)} \cdot \frac{1}{P^{1/2}} = \frac{\sqrt{1-x^2}}{2x} \cdot \frac{1}{P^{1/2}}.$$

[1]) Wegen der Beziehung von Partialdruck und Dichte in diesem Falle siehe Nernst, theor. Chemie, IV. Aufl., S. 437.

Dissoziationsgrad des Stickstofftetroxydes.

Unter atmosphärischem Druck ist danach z. B. hälftige Spaltung des Tetroxydes ($x = 0{,}5$) vorhanden, wenn die Gleichgewichtskonstante K_p den Wert 0,865 besitzt, also nach der Tabelle etwa bei 64° C. Legt man andere Messungen der Dichte zugrunde, so findet man ein wenig andere Zahlen. Nach Deville und Troost (l. c.) wird z. B. die hälftige Dissoziation etwas früher erreicht, da bei 60,2° nach ihnen schon 52,84 % ($x = 0{,}5284$) gespalten sind. Die Gleichgewichtskonstante nimmt mit der steigenden Temperatur rasch ab. Damit rückt der Spaltungsgrad dem Werte eins immer näher. Die Formel läfst erkennen, dafs er diesen Wert nie erreichen kann, da sonst (bei endlichem Druck) die Gleichgewichtskonstante den unmöglichen Wert Null ($ln\, K_p = -\infty$) erreichte. Die Spaltung geht aber bei 150° C schon so weit, dafs wir sie als praktisch vollkommen bezeichnen dürfen. Nur unter ungemein hohen Drucken wird oberhalb 150° noch Tetraoxyd im Gase in nennenswerter Menge vorhanden sein.

Gehen wir zur Formulierung über, so ist mit Weglassung des Gliedes $\sigma'' T^2$, welches bei niedrigen Temperaturen immer nur kleinen Wert hat und im vorliegenden Falle auch auf keine Weise aus den Messungen erkennbar geworden ist:

$$A = Q_0 - \sigma'_p\, T ln\, T - RT\, ln \frac{p_{N_2O_4}^{1/2}}{p_{NO_2}} + \text{const. } T.$$

Im Gleichgewicht wird A Null und für das Verhältnis der Partialdrucke ist im logarithmischen Glied die Gleichgewichtskonstante zu setzen.

Wir erhalten dann

$$R ln\, K_p = \frac{Q_0}{T} - \sigma'_p\, ln\, T + \text{const.}$$

Man kann als erste Näherung annehmen, dafs die spez. Wärme bei konstantem Volumen für NO_2 und für $^1/_2\, N_2O_4$ gleich ist (siehe S. 66). Bei konstantem Druck wird erstere dann um R, letztere um $^1/_2\, R$ gröfser als bei konst. Volumen sein. Die Differenz σ'_p wird also den Wert $R/2$ d. i. rund 1 haben. Schreber hat im Anschlufs an Planck mit dieser Annahme gerechnet. Er findet damit $Q_0 = 6566$ cal. Bei konstantem Druck wäre danach die Bildungswärme von $^1/_2$ Mol N_2O_4 aus NO_2 bei gewöhnlicher Temperatur 6860 cal. Die kalorimetrischen Bestimmungen führen auf die kleinere Zahl 6450 cal.

Führt man den Wert $Q_0 = 6566$ und $\sigma'_p = R/2$ in unsere Formel, so sieht man, dafs ein sehr grofser Wert für das konstante Glied derselben herauskommt, nämlich rund — 14,3. Die Annahme, dafs σ'_v Null ist, welche diesen hohen Wert verschuldet, ist aber nicht wahrscheinlich, da die spezifische Wärme kondensierter Gase bei konstantem Volumen erfahrungsgemäfs oft kleiner ist als die Summe der spez. Wärmen der Komponenten.

Die thermodynamisch unbestimmte Konstante im Falle der Stickstofftetroxydbildung.

Man sieht dies an folgenden Beispielen, die ich der Zusammenstellung in Berthelots Thermochemie entnehme. (Alle Werte beziehen sich auf gewöhnliche oder wenig erhöhte Temperatur.)

	Wahre spezifische Wärme der Komponenten		der Verbindung	
	Druck konst.	Volum konst.	Druck konst.	Volum konst.
$CO + {}^1/_2 O_2$	$\underbrace{6{,}83 + 3{,}41}_{10{,}24}$	7,26	8,59	6,61
$H_2 + {}^1/_2 O_2$	$\underbrace{6{,}82 + 3{,}41}_{10{,}23}$	7,25	8,65	6,67
${}^1/_2 N_2 + {}^3/_2 H_2$	$\underbrace{3{,}42 + 10{,}23}_{13{,}65}$	9,69	8,51	6,53
$C_2H_2 + BrH$	$\underbrace{9{,}7 + 6{,}64}_{16{,}34}$	12,37	12,1	10,3

Es ist danach durchaus glaubhaft, dafs die spez. Wärme des Stickstoffdioxydes diejenige von ${}^1/_2$ Mol Stickstofftetroxyd auch bei konstantem Volumen merklich übertrifft.

Für das Verhältnis der spez. Wärmen von NO_2 bei konstantem Druck und Volumen ist nach den Brüdern Natanson 1,31 anzunehmen. Damit folgt, dafs die spez. Wärme pro Mol NO_2 bei konst. Volumen etwa 6,4 beträgt. Sie liegt also der der Kohlensäure und des Wasserdampfes nahe. Schätzen wir diejenige des Tetraoxydes etwa so hoch, wie die des Äthylenbromides also etwa zu 10, so wird der Unterschied der spez. Wärmen von 1 Mol NO_2 und ${}^1/_2$ Mol N_2O_4 bei konstantem Volumen 1,4 und bei konstantem Druck 2,4. Setzt man also den Unterschied σ'_p gleich 2,4 und legt man die kalorimetrischen Daten für die Wärmetönung bei gewöhnlicher Temperatur und konstantem Druck zugrunde ($Q_T = 6450$ cal.), so folgt Q_0 zu 5730 cal., und man erhält:

Unterschied der spez. Wärmen im Falle des Stickstofftetroxydes.

$$R \ln K_p = \frac{5730}{T} - 2{,}4 \ln T + \text{konst.}$$

Man überzeugt sich leicht, dafs man zu einer genügenden Übereinstimmung mit den Werten von $R \ln K_p$ gelangt, welche die frühere Tabelle enthält, wenn man den kleinen Wert der Konstante — 3,6 annimmt. Man erhält so:

t °C	$R \ln K_p$ nach früherer Tabelle	$R \ln K_p$ berechnet
0°	4,132	4,00
18,3	2,598	2,46
49,9	0,218	0,28
73,6	— 1,207	— 1,11
99,8	— 2,568	— 2,44

Genauere Übereinstimmung kann man im Hinblick darauf nicht verlangen, dafs die Gase in dem untersuchten Intervall ihrem Kondensationspunkte sehr nahe sind. Bei ca. 25° C verflüssigt sich nämlich Stickstofftetraoxyd unter Atmosphärendruck. Sowohl die maximalen Arbeiten, wie die spez. Wärmen entsprechen aber in der Nähe des Kondensationspunktes nur ungenau den einfachen von uns zugrunde gelegten Gesetzen.[1])

Analogien zum Falle des Stickstofftetroxydes.

Der Fall ist vom chemischen Standpunkt für eine Reihe anderer typisch, die man aber kaum zu den eigentlichen Gasreaktionen rechnet, obwohl sie im Prinzip gleichartig zu behandeln sind. Ich erwähne die Bildung des »Additionsproduktes« Salzsäuremethyläther

$$HCl + CH_3\text{-}O\text{-}CH_3 = CH_3 - \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{O}} - CH_3$$

die Friedel[2]) dynamisch untersucht und Wegscheider[3]) an der Hand der Theorie durchgerechnet hat. Ebendahin gehört das Verhalten der Dämpfe von Phosphorpentachlorid[4]),

---

[1]) Versucht man die für verschiedene Dissoziationsgrade von den Brüdern Natanson bestimmten Schallgeschwindigkeiten im Gase nach unseren Annahmen über die spez. Wärme zu berechnen, so findet man keine Übereinstimmung, wie nach den obigen Überlegungen natürlich erscheint. Die Behandlung des Falles ohne Benutzung des Gasgrundgesetzes giebt Swart (l. c.).

[2]) Friedel, Bull. soc. chim. 24, 160 und 241 (1875).

[3]) Wegscheider, Sitzungsber. Wiener Akad. 108 (1899). S. 119.

[4]) Historisches und Berechnung siehe Wegscheider. Wiener Akad. 108 (1899). S. 76.

Chlorammon und carbaminsaurem Ammoniak, die sehr leicht durch Wärme dissoziieren. Man erklärt diese Erscheinung vielfach durch die Lösung schwacher aber echter Bindungen zwischen Phosphortrichlorid und Chlor bzw. zwischen Salzsäure und Ammoniak oder Carbaminsäure und Ammoniak. Wo eine solche Annahme in die üblichen Valenzvorstellungen hingegen nicht paſst, wie bei der Essigsäure, die dicht oberhalb ihres Siedepunktes, wie das Stickoxyd, starke Neigung zur Polymerisation zeigt[1]), nimmt man »Molekularverbindungen« an. Gelegentlich wandelt sich dann die Auffassung, wofür wir ein Beispiel beim Sauerstoff haben. Der zuvor erwähnte Salzsäure-Methyläther hieſs eine Molekularverbindung, solange man am zweiwertigen Sauerstoff festhielt. Jetzt pflegt man ihn als ein Salz des Methyläthers zu betrachten, nachdem v. Baeyer und Villiger[2]) die Vorstellung der Vierwertigkeit des Sauerstoffs zum Prinzip erhoben haben.

Grundsätzlich liegt die Sache an den Gleichgewichtskonstanten. Sind die Gleichgewichtskonstanten eines Stoffes in dessen zweiwertigen Verbindungen allgemein in der Nähe der gewöhnlichen Temperatur erheblich groſs, in seinen vier- und sechswertigen Verbindungen, aber klein, so sind die letzteren schwer zugänglich und in ihrer Stabilität begrenzt. Wo man dann eine solche Verbindung faſst, wird sie als Molekularverbindung angesprochen, um die einfache Vorstellung der Zweiwertigkeit nicht zu trüben. Den bestimmenden Einfluſs auf die Gröſse der Gleichgewichtskonstanten übt bei tiefer Temperatur die Wärmetönung, da erst bei hoher Temperatur die Glieder $\sigma'_p \ln T$ und $\sigma'' T$ in unserer Formel groſs werden. Die Sache kommt also darauf hinaus, daſs man wesentlich solche Verbindungen als Molekularverbindungen ansieht, die sich mit kleiner Wärmeentwicklung bilden. Im Prinzip ist die Scheidung von echten und Molekularverbindungen durchaus willkürlich.

Die Stickstoff-sauerstoffverbindungen im Zusammenhang betrachtet.

Der Fall des Stickstofftetraoxydes gibt in diesem Zusammenhange noch zu einer weiteren Bemerkung Anlaſs. Das aus dem Zerfall dieses Tetraoxydes hervorgehende Dioxyd, kann nämlich weiter in Monoxyd und Sauerstoff zerfallen. Die Gleichgewichtskonstante der Tetraoxydbildung ist bei 150° C schon sehr klein und das Tetraoxyd deshalb bei dieser Temperatur bereits »praktisch« vollkommen gespalten. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$NO + O \rightleftarrows NO_2$$

[1]) Daten und Berechnung. Nernst, Theor. Chemie, IV. Aufl. S. 480.

[2]) Berl. Ber. 34 (1901), II, 2680.

Das Stickstoffdioxyd. ist hingegen bei so tiefer Temperatur noch grofs und das Dioxyd deshalb noch stabil. Man kann für die Dioxydbildung aus Stickoxyd und Sauerstoff eine gleichartige Formel wie für die Tetraoxydbildung aus Dioxyd auf Grund von Messungen auswerten, die Richardson[1]) über die Dampfdichten des Dioxydes angestellt hat.

Die Spaltung des Dioxydes beträgt bei 184° unter Atmosphärendruck erst 5%, während sie gegen 600° unter Atmosphärendruck »praktisch« vollständig wird.

Die wesentliche Ursache für die gröfsere Stabilität des Dioxydes erkennen wir in seiner viel höheren Bildungswärme. Die Bildungswärme von 1 Mol NO_2 aus $NO + O$ beträgt nämlich bei gewöhnlicher Temperatur 13100 g-cal.

Das Stickoxyd. Man könnte nun schliefsen, dafs das Stickoxyd bei weiterer Temperatursteigerung seinerseits in Stickstoff und Sauerstoff zerfiele. Aber so liegt die Sache nicht. Denn wie wir in der vorigen Vorlesung sahen, ist die Gleichgewichtskonstante der Stickoxydbildung aus den Elementen bis 1800° C winzig und wächst von da ab.

Das Stickoxyd ist also unterhalb 1800° nur darum beständig, weil die Geschwindigkeit seines Zerfalls äufserst gering ist. Wenn die Zerfallsreaktion von NO nicht bis in das Gebiet intensivster Weifsglut hinauf eine spezifisch kleine Geschwindigkeit hätte, so würde die Erwärmung das Stickstofftetraoxyd nicht in Dioxyd und dieses nicht in Stickoxyd übergehen lassen, sondern beide würden in Stickstoff und Sauerstoff zerfallen.

DasStickoxydul. Das Stickoxydul schliefslich, dessen Bildung aus den Elementen, wie die des Stickoxydes bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeabsorption erfolgen würde (— 18500 cal. pro Mol N_2O bei konstantem Druck), besitzt gewifs wie das Stickoxyd ein Beständigkeitsgebiet bei höherer Temperatur. Wir wissen aber nur, dafs es bei 900° C fast ganz in die Elemente zerfallen ist[2]). Das Gebiet, in dem es sich aus den Elementen in erheblichem Betrage bilden kann, liegt möglicherweise viel höher, und es wäre von Interesse, festzustellen, ob es bei der Stickoxydbildung im Flammenbogen mit auftritt.

[1]) Journ. Chem. soc. 51, (1887) 397 und Nernst, theor. Chemie, 4. Aufl. S. 438.

[2]) Victor Meyer und Langer, Pyrochemische Untersuchungen. Über das Verhalten bei 520° siehe Berthelot, Comp. Rend. 77, (1873) 1448 und Bull. Soc. Chim. (2) 26, 191.

Fall I: Die Kohlensäurebildung.

Die Besprechung der Fälle, die unserem Interesse näher stehen, wird passend eröffnet durch die Betrachtung der Kohlensäuredissoziation. Über diesen Gegenstand hat Le Chatelier[1]) vor 16 Jahren bereits eine Rechnung angestellt, die ihn zu einer Tabelle geführt hat, welche den Spaltungsgrad der Kohlensäure angibt. Diese Tabelle hat sich durch die Bequemlichkeit ihrer Benutzung in der Wissenschaft sehr eingebürgert. Wir wollen die Grundlagen, auf denen ihre Berechnung ruht, nachprüfen.[2])

Grundlagen unserer Kenntnisse.

Unsere Kenntnis der Kohlensäuredissoziation gründet sich auf dreierlei Beobachtungen, nämlich auf Devilles analytische Versuche über die Zusammensetzung dissoziierter Gase, auf Mallards und Le Chateliers Bestimmungen der Explosionsdrucke bei der Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff in geschlossenen Gefäfsen und auf Messungen der Kohlensäuredichte bei hohen Temperaturen.

Devilles Versuch bei 1300° C.

Le Chatelier (l. c.) gibt an, dafs H. Sainte Claire Deville mit Hilfe des kaltwarmen Rohres den gespaltenen Bruchteil der Kohlensäure in der Nähe von 0,002 bei 1300° gefunden habe. Das kaltwarme Rohr[3]) Devilles ist eine Porzellanröhre, durch welche eine engere, wasserdurchflossene Messingröhre gesteckt ist. Das Porzellanrohr wird von aufsen geheizt. In dem ringförmigen Kanal zwischen beiden Röhren befinden sich Gase. Deville vermochte mit dieser eleganten und einfachen Vorrichtung die Dissoziation nicht nur der Kohlensäure und des Ammoniaks sondern auch des Kohlenoxydes[4]), der Salzsäure und schwefligen Säure bei Temperaturen qualitativ nachzuweisen, die 1300° schwerlich überstiegen haben. Zu quantitativen Versuchen ist die Anordnung nicht geeignet. Dagegen hat H. St. Claire Deville die Dissoziation der Kohlensäure durch eine andere Versuchsweise in der Tat quantitativ bestimmt. Er schob eine mit Porzellanscherben gefüllte Porzellanröhre in eine weitere Porzellanröhre, diese in ein Eisenrohr, beschlug das Eisenrohr

[1]) Ann. d. Mines (VIII) 13, 1888, 274. Zeitschr. f. phys. Chemie 2 (1888), 782, Nernst, theor. Chemie, 4. Aufl., S. 443.

[2]) Die Erörterung des Herrn Trevor und Kortright über diesen Gegenstand (American Chem. Journ. 16, 782) war mir nicht im Original zugänglich. Auf die Anwendung der Le Chatelierschen Zahlen für die Berechnung der Knallgaskette durch Preuner (Zeitschr. f. phys. Chemie 42 [1902] 50) sei verwiesen.

[3]) Ann. Chemie Pharmacie 135 (1865), 94.

[4]) Ann. Chemie Pharmacie 134 (1865), 124.

mit Ton und heizte es auf eine Temperatur, die nicht gemessen, aber mit dem Auge auf 1300° C geschätzt wurde. Durch das innere Rohr wurde ein rapider Strom von Kohlensäure gesandt, der unter Kalilauge austrat. Die stündlich durchgehende Kohlensäuremenge betrug 7,83 l. Ihre Absorption in Kalilauge liefs einen Gasrest, der 20 bis 30 ccm betrug und im Mittel 30% O_2, 62,3% CO und 7% N_2 enthielt. Trat derselbe Kohlensäurestrom direkt in die Kalilauge, ohne zuvor erhitzt zu werden, so wurde in der gleichen Zeit ein Volumen von 1,4 ccm Gas gesammelt, das 14% N_2 neben 86% O_2 enthielt. Daraus ist zu schliefsen, dafs 12 bis 20 ccm Kohlensäure von jenen 7,83 l gespalten wurden. Es entspricht dies einem Spaltungsgrad von 0,0015 bis 0,0025, also rund von 0,002. Offenbar hat Le Chatelier diesen Versuch im Auge gehabt. Schon St. Claire Deville bemerkt, dafs die Spaltung vielleicht durch Rückvereinigung der Gase bei der Abkühlung zu nieder ausgefallen sein mag. Ob die Temperatur angesichts der schlechten Wärmeleitung der Porzellandoppelhülle und des raschen Gasstromes wirklich 1300° C. im Innern erreicht hat, mufs dahinstehen. Jedenfalls dürfen wir danach den Spaltungsgrad von 0,002 bei 1300° als eine Minimalzahl ansehen.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$CO + {}^1/_2 O_2 \rightleftarrows CO_2$$

beträgt danach bei 1300° C (1573 abs.)

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = K < \frac{0{,}998}{0{,}002 \cdot 0{,}001^{1/2}} \cdot \text{d. i. } 1{,}58 \cdot 10^4$$

Devilles Versuch mit der Flamme.

Wir verdanken Deville noch einen anderen, sehr viel eigenartigeren, aber quantitativ sehr viel unsichereren Versuch über die Kohlensäuredissoziation. Deville erzeugte nämlich eine stehende Kohlenoxydexplosion, indem er aus einer Brenneröffnung von 5 qmm Querschnitt einen Strom (47 ccm pro Sekunde, d. i. 170 l. stündlich) von 64,3% CO, 33,3% O_2 und 2,3% N_2 austreten liefs und entzündete. Es bildete sich ein 10 mm hoher Flammenkegel, dessen Basis die Brenneröffnung und dessen Mantel die Reaktionszone darstellte. Darüber erhob sich mit nach der Höhe zu abnehmender Leuchtkraft eine Aureole, bestehend aus den abziehenden Reaktionsprodukten des Innenkegels, die sich mit der Aufsenluft mengten, sich dabei abkühlten und zugleich völlig verbrannten. So stellte die ganze Flamme einen 67 bis 70 mm hohen Kegel dar. In diese Flamme

brachte nun Deville ein dünnwandiges, 1 cm starkes Silberrohr, durch das er Wasser saugte. An einer Stelle hatte das Silberrohr ein Loch von 0,2 mm Durchmesser. Das Rohr wurde so durch die Flamme gelegt, dafs das Loch gerade in der Vertikalachse der Flamme lotrecht nach abwärts gerichtet sich befand. Die Saugung bewirkte, dafs nicht Wasser aus dem Loch ausfloſs, sondern Gas hineingesogen und durch die Berührung mit dem Wasser plötzlich abgeschreckt wurde. Das Wasser nahm die abgekühlten Gase mit fort, die ihm später entzogen und, nach Entfernung der Kohlensäure durch Kalilauge, analysiert wurden. Die Ergebnisse waren die folgenden. Die Resultate von Versuchen über die Temperatur sind beigefügt.

Höhe über der Brennermündung in mm	Zusammensetzung des gewonnenen Gases			Temperatur
	CO	O_2	N_2	
67[1])	0,2	21,3	78,5	Silberschmelzhitze und höher
54	6,2	28,1	65,7	Goldschmelzhitze
44	10,0	20,0	70,0	Platin glüht fast weifs
35	17,3	24,8	57,9	Platin glüht weifs
28	19,4	26,5	54,1	Platin glüht stark weifs
18	29,0	25,1	45,9	Platin blendend weifs
15	40,0	32,9	27,1	Platin beginnt zu schmelzen
12	47,0	36,0	17,0	Platin schmilzt
10[2])	55,3	35,3	9,4	Platin schmilzt rasch und zerstiebt
10[3])	55,1	36,5	8,4	heifsester Punkt
0	64,4	33,3	2,3	Anfangsgas

Deville schliefst, dafs an der heifsesten Stelle die Gase höchstens zu zwei Drittel vereinigt sind.

Diskussion des Devilleschen Flammenversuches.

Qualitativ bilden diese Versuche eine schöne Illustration für die starke Dissoziation bei sehr hoher Temperatur und ihren Rückgang bei der Abkühlung. Quantitativ ist wenig aus ihnen zu entnehmen. Deville hat den Stickstoff dem Anfangsgas beigemengt, damit man an seinem Zuwachs bei der Erhebung über die Brennermündung den Fortgang der Kohlensäurebildung beurteilen kann. Im Prinzip stört dabei die Luftbeimengung oberhalb des Innenkegels nicht, da man die abgesogenen Gase als Gemisch von Luft und (partiell) verbranntem Anfangsgas auffassen und aus der bekannten Zusammensetzung dieser beiden

[1]) Flammengrenze.

[2]) Dicht über der Spitze des Innenkegels.

[3]) Spitze des Innenkegels.

Komponenten berechnen kann. Praktisch gewinnt man aber bei dieser Art Rechnung keine brauchbaren Daten. Schon am heifsesten Punkt, wo der Zutritt der äufseren Luft noch nicht stattfinden sollte, findet man, dafs entstanden sind aus:

100 Vol. Anfangsgas	mit	64,4 CO	33,3 O_2	2,3 N_2
27,4 Vol. Endgas	mit	15,1 CO	10,0 O_2	2,3 N_2
	also verzehrt	49,3 CO	23,3 O_2	

Die verschwundenen Mengen Kohlenoxyd und Sauerstoff müssen stöchiometrisch im Volumverhältnis 2 : 1 stehen, was, wie man sieht, nur angenähert der Fall ist. Bei einer Wiederholung des Versuches wäre zu empfehlen, die Flamme statt in das Wasser vielmehr in den Hohlraum eines doppelwandigen Kühlrohres schlagen zu lassen, um nicht durch die Lösung von Gasbestandteilen im Wasser analytische Unsicherheiten zu haben, die Deville wohl bestimmt haben, auf die Kohlensäurebestimmung ganz zu verzichten. Da das Anfangsgas allen zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff mitbringt, so würde es sich ferner empfehlen, den äufseren Sauerstoff auszuschliefsen, wie dies z. B. Haber, Richardt und Allner getan haben. Ferner sollte das abnehmende Rohr zu der Flamme in günstigerem Gröfsenverhältnis stehen, damit nicht das kleine Flämmchen durch das dicke Kühlrohr stark deformiert wird. Aus den am heifsesten Punkt von Deville abgenommenen Gasen läfst sich immerhin folgern, dafs dort etwa 48 Vol. CO_2 auf 15 Vol. CO, 10 Vol. O_2 und 2,3 Vol. N_2 entfielen. Daraus ergibt sich, wenn man annimmt, dafs diese Zusammensetzung dem Gleichgewicht entsprach:

$$K = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = \frac{0{,}637}{0{,}199 \cdot 0{,}133^{1/2}} = 8{,}7.$$

LeChateliers Auffassung des Devilleschen Versuches.

Le Chatelier deutet Devilles Beobachtung dahin, dafs der Spaltungsgrad der Kohlensäure am heifsesten Punkt

$$\frac{CO}{CO + CO_2} = 0{,}4$$

betrug, womit die Gleichgewichtskonstante zu 3,67 folgt. Man kann in der Tat den genauen numerischen Wert des (angenommenen) Gleichgewichts in der Devilleschen Flamme schlecht fixieren. Bemerkenswert für die Dürftigkeit unserer Kenntnis ist, dafs Le Chatelier keinen besseren Ausgangspunkt der Dissoziationsrechnung als diesen zu wählen vermochte.

Aber es kommt weniger auf die Unsicherheit der Zahl selbst als auf jene der Temperatur an, für welche sie das Gleichgewicht darstellt. Devilles Angaben über die Temperatur in verschiedenen Flammenhöhen setzen uns in eine eigentümliche Verlegenheit. In den oberen Flammenteilen, wo die Temperaturen einigermafsen deutlich gekennzeichnet sind, besteht, wie man leicht erkennt, jedenfalls kein Gleichgewicht[1]), weil die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr ausreicht. In den niederen Flammenpartien aber, wo die Reaktionsgeschwindigkeit wahrscheinlich grofs genug ist, reichen die Angaben zu einer Erkennung der Temperatur nicht aus.

[1]) Wenn z. B. bei Goldschmelzhitze 6,2 Teile CO neben 28,1 Teilen O_2 und 65,7 Teilen N_2 beobachtet werden, so bedeutet dies eine stärkere Dissoziation beim Goldschmelzpunkt (1065,° C mit einer Unsicherheit von höchstens 10° nach der vergleichenden Erörterung aller Messungen Le Chatelier und Boudouard [Températures élevées 1900. S. 81]) als sie Deville bei 1300° durch seinen früher berichteten Versuch gefunden hat. Denn wenn wir einen Augenblick von dem Sauerstoff absehen und nur beachten, dafs auf 2,3 Teile Stickstoff im Anfangsgas 64,4 ccm CO und an der betrachteten Stelle (54 mm über Brennermündung) 0,218 ccm CO entfallen, so sehen wir, dafs mehr als 64,182 ccm CO_2 neben jenen 0,218 ccm CO nicht vorvorhanden sein können. In Wirklichkeit mufs der Betrag der Kohlensäure noch viel niedriger sein, weil, wie der hohe Sauerstoffgehalt zeigt, ein grofser Teil des Stickstoffes aus der Luft stammt. Schon 0,218 ccm CO auf 64,182 ccm CO_2 aber wären mehr als nach Devilles berichtetem Ergebnis im Porzellanrohr, namentlich bei Gegenwart von viel Sauerstoff, möglich ist. Man wird sich darüber nicht wundern, dafs das Gleichgewicht dem Abfall der Temperatur in den oberen Flammenteilen nicht zu folgen vermag, wenn man bedenkt, dafs die Flammengase schon an der Brennermündung, entsprechend dem Konsum von 47 ccm-Sek., eine Geschwindigkeit von rund 10 m pro Sek. besitzen. In der Flamme selbst ist der Querschnitt der heifsen Masse gröfser, aber auch das Volumen ist durch den Temperaturanstieg sehr vermehrt, und die mitgerissene Luft steigert es weiter. Die Geschwindigkeit wird also in der Gröfsenordnung dieselbe sein wie an der Brenneröffnung. Da nun die Temperatur in Devilles Flamme auf 1 cm Erhebung ersichtlich um Hunderte von Graden fällt, so müfste das Gleichgewicht in einer Tausendstel-Sekunde die einer Temperaturänderung von einigen hundert Grad entsprechende Änderung erleiden. Nach den Erfahrungen von Haber, Richardt und Allner darf das unterhalb 1600° sicher nicht mehr angenommen werden. Besser wird man im vorliegenden Falle schon von 2000° C abwärts ein Nachhinken des Gleichgewichts annehmen.

Mallard und LeChateliers Explosionsversuche.

Diese Lücke zu schliefsen, benutzt Le Chatelier das Ergebnis von Versuchen, die er über die Explosion von Kohlenoxydknallgas mit Mallard angestellt hat. Mallard und Le Chatelier haben, wie schon in der vorigen Vorlesung erwähnt wurde, Kohlenoxydknallgas in geschlossenen Gefäfsen explodiert und die dabei auftretenden Drucke mit einem registrierenden Manometer festgestellt. In einer Serie von sechs Versuchen drücken sie dabei durch erheblichen Kohlensäurezusatz die Explosionstemperatur bis in die Nähe von 2000° hinab. Zugleich erreichen sie durch die Massenwirkung der Kohlensäure eine Zurückdrängung der bis 2000° nicht erheblichen Kohlensäuredissoziation auf ein Minimum. Aus diesen Versuchen leiten Mallard und Le Chatelier die mittlere spez. Wärme der Kohlensäure zwischen 0° C und 2000° C zu 13,6 her, und aus diesem einen Wert erhalten sie durch Verknüpfung mit Regnaults Werten bei gewöhnlicher Temperatur die in der vorigen Vorlesung angeführte Exponentialformel für die spez. Wärme der Kohlensäure. Wir wollen den Zusammenhang zwischen dem Höchstdruck bei der Explosion und der spez. Wärme etwas näher beleuchten.

Die Beziehung von Explosionsdruck und Explosionstemperatur.

Ist in die Bombe bei T_a ein Mol Kohlenoxydknallgas nebst z Molen Fremdgas gefüllt, so werden nach der Verbrennung $^2/_3$ Mol CO_2 neben z Molen Fremdgas darin sein. Ist der Druck der Gasfüllung p_a, so wird nach der Explosion und Abgabe aller entstandenen Wärme an die Umgebung der Druck

$$p = p_a \frac{^2/_3 + z}{1 + z}$$

betragen. Wurde der Höchstdruck P erreicht[1]), so ist

$$P : p = T_e : T_a ,$$

wo T_e die Höchsttemperatur bedeutet. Wir finden also

$$T_e = \frac{P T_a}{p} = \frac{P}{p_a} T_a \frac{1 + z}{^2/_3 + z} \quad \ldots\ldots 1)$$

[1]) Genauer betrachtet, darf für P nicht ohne weiteres der beobachtete Höchstdruck stehen. Vielmehr ist eine kleine Korrektur erforderlich, welche daher stammt, dafs bereits während der Verbrennung etwas Wärme an die Wandung verloren geht. Der beobachtete Höchstdruck erfährt durch diese von Mallard und Le Chatelier umständlich berücksichtigte Korrektur eine Erhöhung um 4%. Dadurch entsteht der theoretische Höchstdruck, für den die folgenden Formeln gelten. Diese Höchstdruckkorrektur ist es, welche nach Fliegners früher erwähnter Kritik (s. S. 105) angeblich ganz irrig ausgefallen sein sollte.

Auf der anderen Seite entsteht bei der Verbrennung die Wärmemenge Q, welche $^2/_3$ Mole CO_2 bei ihrer Bildung aus Kohlenoxydknallgas geben, und erhitzt diese $^2/_3$ Mole nebst den z Molen Fremdgas von T_a auf T_e. Dies liefert die Gleichung

$$\frac{2}{3} Q = \left(\frac{2}{3} c'_v + z c''_v\right) (T_e - T_a).$$

Hier ist c'_v die spez. Wärme der Kohlensäure, c''_v jene des zugemengten Fremdgases. Besteht dies aus Kohlensäure selbst, wie es bei Mallards und Le Chateliers Versuchen der Fall war, so vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$\frac{2}{3} Q = \left(\frac{2}{3} + z\right) c_v (T_e - T_a) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

In Verbindung mit 1) erlaubt diese Gleichung leicht, die Werte von T_e und c_v zu finden. Die spez. Wärme c_v, die auf diese Art abgeleitet wird, ist die mittlere spez. Wärme bei konstantem Volumen zwischen T_a und T_e und zwar pro Mol Kohlensäure.

Die Beziehung von Explosionsdruck und Dissoziationsgrad.

Bei vier anderen gleichartigen Versuchen begaben sich Mallard und Le Chatelier in das Gebiet der Temperaturen, in welchem die Dissoziation bereits merklich ist. In einem Falle setzten sie dabei als Fremdgas eine (relativ kleine) Menge Kohlensäure, im zweiten Kohlenoxyd, im dritten Stickstoff zu. Im vierten entscheidenden Versuche schliefslich diente ihnen reines Kohlenoxydknallgas als Versuchsgas, dem nur eine geringe Menge Feuchtigkeit (1,2 Vol. Wasserdampf auf 100 Vol. Kohlenoxydknallgas) anhaftete. Hier gestaltet sich die Berechnung etwas anders. Bei der Höchsttemperatur verbindet sich von 1 Volumen Kohlenoxydknallgas jetzt nur der Anteil x, während $1 - x$ Volumina dissoziiert bleiben. Denken wir uns das Gas ohne Änderung des Dissoziationszustandes auf die Anfangstemperatur T_a abgekühlt, so ist der Druck desselben p mit dem Einfülldrucke p_a des Versuchsgemenges in der Bombe jetzt verknüpft durch

$$p = p_a \frac{1 + z - {}^1/_3 x}{1 + z}.$$

Es folgt dies aus der Überlegung, dafs x Mole (Kohlenoxydknallgas) verschwinden und $^2/_3 x$ Mole Kohlensäure entstehen.

Die Beziehung zum Höchstdruck wird

$$T_e = \frac{P T_a}{p} = \frac{P}{p_a} T_a \frac{1 + z}{1 + z - {}^1/_3 x} \quad . \quad . \quad . \quad 1a)$$

und die Wärmegleichung nimmt die Gestalt an:

$$\frac{2}{3} x Q = \left[(1 - x) c_v' + z c_v'' + \frac{2}{3} x c_v'''\right](T_e - T_a) \quad . \quad . \quad 2a)$$

Hier ist c_v' die spez. Wärme des Kohlenoxydknallgases, c_v'' jene des Fremdgases, c_v''' die der Kohlensäure zwischen T_e und T_a bei konstantem Volumen. Aus 1a und 2a kann diesmal der »Vereinigungsgrad« x des Kohlenoxydknallgases und die Höchsttemperatur in dem Falle berechnet werden, dafs die spez. Wärmen c_v', c_v'', c_v''' bekannt sind.[1])

Temperaturschätzung der Devilleschen Flamme auf Grund der Explosionsversuche.

Mallard und Le Chatelier befinden sich nun bei dem Versuche, diese Rechnung durchzuführen, in einer augenscheinlichen Verlegenheit. Allein mit Hilfe der in voriger Vorlesung erwähnten Daten von Regnault und Wiedemann für die spez. Wärme der Kohlensäure bei niedrigerer Temperatur müssen sie aus ihrer zuvor bei den »dissoziationsfreien« Explosionen gewonnenen Kenntnis der mittleren spez. Wärme zwischen 0° und 2000° C auf die spez. Wärme dieses Gases bei wesentlich höheren Temperaturen schliefsen. Sie müssen also extrapolieren, ohne dafür auch nur annähernd genügende Unterlagen zu haben. Sie erörtern nicht weniger als fünf[2]) mögliche Formeln für die

---

[1]) Dies gilt indessen keineswegs unbedingt. Wenn man die Gleichung 1a und 2a vereinigt, so kann man mit Hilfe der Kenntnis von z, P/p_a, T_a, Q und der spez. Wärmen eine kubische Gleichung für die Temperatur T_e erhalten. Aber diese kubische Gleichung hat nicht immer eine Wurzel, welche den Ausgangsgleichungen 1a und 2a gegenügt. Zur Erläuterung führe ich folgendes an. Bei Mallard und Le Chateliers entscheidendem Versuch war $z = 0{,}012$ (Wasserdampf), P/p_a war 9,95, $T_a = 273$. Setzt man Q für gewöhnliche Temperatur gleich 68000 und führt man für die spez. Wärmen bei konstantem Volumen zwischen 0 und t diejenigen Werte ein, die Mallard und Le Chatelier auf Grund zerquetschungsmanometrischer Versuche berechnet haben, nämlich:

$$c_v \text{ (perm. Gase)} = 4{,}76 + 0{,}00122\, t$$
$$c_v \text{ (H_2O-Dampf)} = 5{,}78 + 0{,}00286\, t$$
$$c_v \text{ (Kohlensäure)} = 6{,}5 + 0{,}00387\, t$$

so erhält man die kubische Gleichung für die Celsiustemperatur:

$$t^3 - 1156{,}7\, t^2 - 24\,743\,970\, t + 62\,507\,297\,500 = 0.$$

Man bemüht sich vergeblich einen möglichen Wert von t zu finden, welcher dieser Gleichung genügt.

[2]) Compt. Rend. 93 (1881) 1014; Ann. des Mines 4 (1883) S. 524, ebenda S. 525, ebenda S. 526.

mittlere spez. Wärme der Kohlensäure (0 bis t) bei konstantem Volumen pro Mol nämlich:

$$6{,}3 + 0{,}00564\ t - 0{,}00000108\ t^2$$
$$6{,}3 + 0{,}006\ t - 0{,}00000118\ t^2$$
$$6{,}26 + 0{,}00367\ t$$
$$4{,}74 \cdot (T \cdot 10^{-2})^{1/3}$$
$$4{,}33 \cdot (T \cdot 10^{-2})^{0{,}367}$$

und entscheiden sich schliefslich für die letzte.

Da die gegenwärtige Menge des Wasserdampfes sehr klein ist, so spielt die dafür gewählte spez. Wärme keine erhebliche Rolle. Die spez. Wärme des Kohlenoxydknallgases ist diejenige der permanenten Gase, für welche Mallard und Le Chatelier den Wert $4{,}8 + 0{,}0006\ t$ (mittlere, zwischen O und t bei konstantem Volumen) als einen »erträglichen« Ausdruck ihrer verschiedenartigen Beobachtungen geben.

Die Annahmen über die Dissoziation bei 3000° C.

Auf diese Art gelangen Mallard und Le Chatelier bei dem früher erwähnten Explosionsversuche mit Kohlenoxydknallgas, dem nur 1,2 Volumenteile Wasserdampf auf 100 Teile $CO + {}^1/_2 O_2$ beigemengt waren, zu dem Resultat, dafs die Temperatur 3130° C und der Vereinigungsgrad 0,61 betrug. Der Dissoziationsgrad folgt danach zu 1—0,61, d. i. 0,39. Dabei ist zu beachten, dafs dieser Dissoziationsgrad bei 3130° C herrscht, während der Höchstdruck von rund 10 Atm. besteht.

Bei seinen Dissoziationsbetrachtungen kommt Le Chatelier auf diese älteren Zahlen zurück. Inzwischen[1]) hat er die bemerkenswerte Tatsache gefunden, dafs sich die wahren spez. Wärmen pro Mol bei konstantem Druck für die verschiedensten gasförmigen Gebilde auf die Form

$$c_p = 6{,}8 + a\,(t + 273) = 6{,}8 + a\,T$$

wenigstens angenähert bringen lassen. Der Koeffizient a wird dabei für permanente Gase Null gesetzt. Für Kohlensäure setzt Le Chatelier a gleich 0,0072. Damit folgt für die mittlere spez. Wärme der Kohlensäure pro Mol bei konstantem Druck

$$c_p = 6{,}8 + 0{,}0036\ T,$$

wenn die mittlere spez. Wärme der permanenten Gase für alle Temperaturen bei konstantem Druck zu 6,8 genommen wird. Zugefügt ist die Bemerkung, dafs man die wahre spez. Wärme der permanenten Gase pro Mol bei konstantem Druck

$$c_p = 6{,}5 + 0{,}0008\ T$$

[1]) Compt. Rend. 104 (1887) 1780.

setzen und dann die der Kohlensäure gleich

$$c_p = 6{,}5 + 0{,}0044\ T$$

rechnen könne. Vorerst legt indessen Le Chatelier auf diese Bemerkung noch kein Gewicht, sondern bedient sich der Annahme, dafs die spez. Wärme der permanenten Gase konstant, die der Kohlensäure $6{,}8 + 0{,}0036\ T$ ist. Offenbar hat er auf dieser Grundlage seinen und Mallards früheren Versuch umgerechnet, denn er bemerkt jetzt, dafs der Dissoziationsgrad sich daraus zu 0,34 und die Temperatur zu 3300° C ergibt.

Auf dieser Grundlage schliefst nun Le Chatelier, dafs die Devillesche Flamme 3000° C heifs war. Ob mehr als eine rohe Schätzung (Abzug von 10% von der Explosionstemperatur 3300°) vorliegt, läfst sich nicht erkennen.

Unsicherheiten der Le Chatelierschen Schätzung: 1. Die Erreichung d. Gleichgewichtes ist nicht sicher.

Hier sind drei Gesichtspunkte hervorzuheben.

1. Setzen wir voraus, dafs die ganze geschilderte Methode der Ermittelung von Dissoziationsgrad und Temperatur richtige Werte liefert, so steht damit noch nicht fest, ob der gefundene Dissoziationsgrad einem Gleichgewichtszustande entspricht. Nach Mallard und Le Chateliers Beobachtungen verraten die Knallgasexplosionen im geschlossenen Gefäfs gar keine Dissoziation. Wenn nun bei den Kohlenoxydexplosionen Dissoziationen wahrgenommen werden, so ist doch nicht ohne weiteres anzunehmen, dafs sie dem Reaktionsgleichgewicht

$$CO + O \rightleftarrows CO_2$$

entsprechen. Gleich der Wasserbildung aus den Elementen scheint die Kohlensäurebildung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff ein mehrstufiger Vorgang su sein. Die Tatsache, dafs ein trockenes Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff nicht entzündlich ist[1]) und der Nachweis, dafs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion im Kohlenoxydknallgas durch die Gegenwart von Wasserdampf auf das stärkste beeinflufst wird, stützen diese Anschauung. Das Ergebnis eines solchen mehrstufigen Vorganges kann ferner in der Flamme und im Explosionsgefäfs quantitative Verschiedenheiten aufweisen. Denn während im geschlossenen Gefäfs Explosionsgeschwindigkeit und Druck sich ändern, sind sie beim Innenkegel der Flamme konstant. Solange wir über den Gegenstand nichts Näheres wissen, bleibt es zweifelhaft, welcher Gleichgewichtstemperatur

[1]) Dixon, Phil. Trans. 175 (1884) 630; M. Traube, Ber. d. d. Chem. Ges. 15 (1882) 666; Dixon, Journ. Chem. Soc. 49 (1886) 95.

die von Deville aus dem heifsesten Flammenteil abgesogenen Gase zuzurechnen sind.

2. Die Höchsttemperatur ist nicht direkt vergleichbar.

2. Sehen wir von dem unter 1. erörterten Bedenken ab, so erhebt sich die Frage, ob die Höchsttemperatur, die man aus Drucken beim Explosionsversuch berechnet, direkt mit der Temperatur vergleichbar ist, die in einer stationären Flamme herrscht. Die Höchsttemperatur, die wir aus den Druckbeobachtungen berechnen, ist ein Mittelwert aus den möglicherweise nicht unwesentlich verschiedenen Temperaturen, welche die einzelnen Teile der in der Bombe befindlichen Gasmasse besitzen. Bei »dissoziationsfreien« Explosionen, aus denen spez. Wärmen berechnet werden sollen, ist es unbedenklich mit diesem Mittelwert wie mit einer wahren einheitlichen Temperatur zu rechnen. Bei Explosionen, die zu Dissoziationen führen, liegt der Fall anders, soferne wir den Dissoziationsgrad und die Höchsttemperatur in zuvor erläuterter Weise berechnen wollen. Denn der Dissoziationsgrad ändert sich weder in so einfacher Weise noch in so geringem Mafse bei einer Temperaturänderung, wie es die spez. Wärme tut. Hier verbleibt eine Unsicherheit, welche sich auf die Temperaturbeurteilung der Devilleschen Flamme überträgt, wenn wir, an die Explosionsbeobachtungen in der Bombe anknüpfend, die Flammentemperatur schätzen.

3. Die Kühlwirkung des Wasserrohres ist schwer zu schätzen.

3. Sehen wir von den Gesichtspunkten 1 und 2 ab, so bleibt die Frage übrig, ob die Schätzung der Flammentemperatur im Devilleschen Falle dem Einfluls genügend Rechnung trägt, den das dicke, quer durch die dünne Flamme laufende Kühlrohr auf die Temperatur der Verbrennungszone ausübt. Es ist ein bekannter, in der Lehre vom Leuchten der Kohlenwasserstoffflamme fundamentaler Versuch, dafs ein eingebrachtes, kaltes Gefäfs die leuchtende Flamme entleuchtet, indem es sie abkühlt. Wenn man einen wassergefüllten Topf mit ebenem Boden in eine Bunsenflamme bringt, so sieht man die kühlende Wirkung direkt, denn man nimmt wahr, dafs die Flamme den Boden niemals direkt berührt, sondern in einem kleinen Abstand davon ausgelöscht wird, weil die Gase zu stark gekühlt werden, um sich dort zu vereinigen.[1]) Die Tatsache dieser Abkühlung wäre ohne Bedeutung für unseren Fall, wenn man annehmen könnte, dafs die Reaktion in der heifsesten Zone momentan bis

[1]) Haber, Habilitationsschrift München, bei Oldenbourg 1896, Abschnitt 3: Über die Verbrennung an gekühlten Flächen.

zum Gleichgewichte fortschreitet. Aber wie grofs wir die Geschwindigkeit der chemischen Vereinigung an jener Stelle auch annehmen mögen, so wird sie nie so grofs sein, dafs nicht ein unmittelbar benachbarter mächtiger Kühlkörper Zeit fände, den Gasen während der Reaktion eine gewisse Wärmemenge zu entziehen und damit die Verbrennungstemperatur zu erniedrigen. Es ist anzuerkennen, dafs dieser Einflufs im vorliegenden Falle für die Temperatur weniger austrägt, als in einer Flamme mit schwacher Dissoziation (z. B. CO + Luft), weil der Rückgang der Dissoziation bei der Abkühlung neue Wärme liefert und so den Temperaturfall bremst. Immerhin wird dadurch die Unsicherheit vermehrt, welche über den Wert der Temperatur in der Devilleschen Flamme herrscht.

Le Chateliers spätere Angaben über die spez. Wärmen.

Es bleibt nunmehr noch zu erinnern, dafs Le Chatelier nicht lange nach seinen Dissoziationsrechnungen durch die Berechnung der Versuche mit dem Zerquetschungsmanometer zu neuen Werten der spez. Wärmen bei konstantem Volumen geführt wurde, die im Prinzip besser geeignet scheinen, die Dissoziationsrechnung der Kohlensäure auf sie zu gründen.[1]) Während nämlich bei den früher erwähnten Versuchen oberhalb 2000° Dissoziation in merklichem Umfang eintrat, schliefsen die hohen Drucke im Zerquetschungsmanometer die Spaltung der Kohlensäure noch bei ungemein hoher Temperatur praktisch aus und liefern damit die Möglichkeit, die spez. Wärme sehr weit hinauf zu berechnen. Le Chatelier scheint indessen eine Umrechrechnung mit diesen neuen Werten nicht vorgenommen zu haben. Auch als er gemäfs seiner Vorstellung, nach der alle spez. Wärmen bei konstantem Druck gegen 6,5 beim absoluten Nullpunkt konvergieren, eine letzte Umformung der von ihm so häufig geänderten Zahlen vornahm, und die spez. Wärmen nunmehr zu

$$c_{p\,(CO_2)} = 6{,}5 + 0{,}0037\,T$$
$$c_{p\,(\text{perm. Gase})} = 6{,}5 + 0{,}0006\,T$$

angab, ist er dabei anscheinend nicht mehr auf die Frage der Kohlensäuredissoziation bei hohen Temperaturen zurückgekommen.

[1]) Hier mufs freilich bemerkt werden, dafs die Sicherheit der zerquetschungsmanometrischen Werte ganz davon abhängt wie genau sich die statischen Drucke, die man sucht, von Stofswirkungen trennen lassen. Die Theorie und nähere Erläuterung siehe in der sechsten Vorlesung.

Dichtemessungen an hocherhitzter Kohlensäure.

Wir haben noch einer dritten Quelle unserer Kenntnis von der Kohlensäuredissoziation gedacht, nämlich der Dichtebestimmungen der Kohlensäure bei hohen Temperaturen. Die Dissoziation vermehrt das Volumen, verkleinert also die Dichte scheinbar. Dichtebestimmungen bei hohen Temperaturen sind nicht leicht mit sehr grofser Genauigkeit auszuführen. Unzweifelhaft ist es viel leichter, mit Hilfe einer Anordnung, wie sie Deville bei 1300° anwandte, die Dissoziation zu beobachten. So wird es nicht wundernehmen, dafs weder Böttcher[1]) bei 1400°, noch Crafts bei etwas höherer Temperatur eine Dissoziation der Kohlensäure entdeckten. Victor Meyer und Langer (l. c.) haben dann bei 1690° die Dichtebestimmung in Platingefäfsen wiederholt. Auch sie finden fast genau die normale Dichte. Sie geben ihrem Erstaunen darüber Ausdruck, dafs Deville schon bei 1300° eine merkliche Dissoziation gefunden hat, erwähnen, dafs V. Meyer und Züblin den Versuch von Deville bestätigt haben[2]), und finden einen Widerspruch darin, dafs die Dissoziation im Porzellanrohr bei 1300° schon deutlich, bei 1690° C aber an den Dichtemessungen der Kohlensäure noch nicht klar erkennbar ist. Sie glauben eine Erklärung in der Beobachtung von Menschutkin und Konowalow[3]) zu finden, nach der gewisse organische Dämpfe bei Gegenwart von Asbest und rauhen Glasflächen in viel bedeutenderem Mafse gespalten werden als bei Abwesenheit solcher Körper. Diese Erklärung beruht auf einem Mifsverständnis. Die rauhen, festen Stoffe beschleunigen die Dissoziation, ändern aber nicht den Dissoziationsgrad. Sie können im vorliegenden Falle nur dann in Betracht kommen, wenn man annehmen will, dafs sich mit ihrer Hilfe bei 1300° C in dem Devilleschen rapiden Gasstrome das Gleichgewicht bereits herstellt, während es ohne ihre Hilfe bei 1690° C im Platingefäfse bei viel längerer Erhitzungsdauer sich zu langsam herstellt. Das ist aber recht unwahrscheinlich.

Beobachtung von V. Meyer und Langer.

Die natürliche Erklärung ergibt sich aus der Formel der Reaktionsenergie der Kohlensäurebildung:

Deutung des Ergebnisses von Victor Meyer und Langer.

$$A = Q_o - \sigma'_p T ln T - \sigma'' T^2 - R T ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p^{1/2}_{O_2}} + \text{konst. } T,$$

[1]) Dissertation Dresden 1900: Über die Dissoziationstemperaturen der Kohlensäure und des Schwefelsäureanhydrides.

[2]) Eine nähere Angabe darüber habe ich nicht gefunden.

[3]) Berl. Ber. 17, 1361.

die für den Fall des Gleichgewichts, wo A Null ist, übergeht in

$$R \ln K_p = \frac{Q_o}{T} - \sigma'_p \ln T - \sigma'' T + \text{konst.}$$

Einführung der Zahlenwerte in diese Gleichung lehrt, dafs bei 1690° C eine bei Dichtebestimmungen unter Atmosphärendruck merkliche Dissoziation nicht zu gewärtigen ist, wenn man für $t = 1300°$ (also $T = 1573$) Devilles Ergebnis als richtig nimmt, d. h. gemäfs früherer Rechnung für K_p den Wert $1{,}58 \cdot 10^4$ setzt. Führen wir nämlich für die spez. Wärmen bei konstantem Druck die Werte ein, die Langen aus seinen Beobachtungen über Explosionsdrucke ableitet (umgerechnet auf konst. Druck) und nehmen wir die Wärmetönung bei konst. Druck

$$CO + {}^1/_2 O_2 = CO_2 + 68\,000 \text{ cal.}$$

für gewöhnliche Temperatur, so erhalten wir zunächst

$$\begin{aligned} CO &= 6{,}45 + 0{,}0006\,T \\ {}^1/_2 O_2 &= 3{,}23 + 0{,}0003\,T \\ \hline &= 9{,}68 + 0{,}0009\,T \\ CO_2 &= 7{,}26 + 0{,}0026\,T \\ \hline & 2{,}42 - 0{,}0017\,T. \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieses Wertes wird $Q_o = 67\,440$ und mit Hilfe der Devilleschen Beobachtung folgt dann weiter 3)

$$4{,}56 \log^{10} 15\,800 = \frac{67\,440}{1573} - 2{,}42 \ln 1573 + 0{,}0017 \cdot 1573 + \text{konst.}$$

woraus sich für die Konstante der Wert — 8,59 berechnet. Berechnen wir nun weiter für 1690° C mit dieser Konstante das Gleichgewicht

$$4{,}56 \log^{10} K_p = \frac{67\,200}{1963} - 2{,}42 \ln 1963 + 0{,}0017 \cdot 1963 - 8{,}59,$$

so finden wir, dafs die Gleichgewichtskonstante K_p bei 1690° C 231 betragen und die Dissoziation in der Nähe von 3% (bei Atmosphärendruck) liegen sollte. Die Beobachtungen von V. Meyer und Langer zeigen aber unter sich Abweichungen von 2 bis 3%, sind also ungeeignet, eine Dissoziation in diesem Betrage erkennen zu lassen. Auch ist zu beachten, dafs die Beobachtung der Dissoziation in Platingefäfsen immer einen Mifsstand insofern bietet, als Platin gegen Sauerstoff bei Weifsglut nicht indifferent ist und leicht eine kleine Menge entstehenden Sauerstoffs wegnehmen und die Dichteänderung durch Dissoziation der Kohlensäure dadurch verdecken kann.

Nernsts Versuche.

Bei noch höherer Temperatur hat Nernst[1]) die Kohlensäuredichte bestimmt. Er arbeitete bei 1973° C in einem Iridiumgefäfse in Gegenwart von Luft, welche die Dissoziation zurückdrängt, die für Atmosphärendruck nach der eben gegebenen Formel sich für diese Temperatur zu 13% bei reiner Kohlensäure berechnet. Nernsts Resultate lassen erkennen, dafs die Dissoziation jedenfalls keine sehr starke ist. Genaueres kann aus ihnen nicht abgeleitet werden.

LeChateliers Berechnung der Kohlensäuredissoziation.

Bei der vorstehenden Besprechung der Grundlagen, die für eine Rechnung der Kohlensäuredissoziation für verschiedene Temperaturen vorhanden sind, haben wir bereits eine Formel eingeführt und ausgewertet, welche von derjenigen verschieden ist, die Le Chatelier seiner Rechnung zugrunde legt. Le Chatelier geht von seiner früher erwähnten Anschauung aus, nach der die mittleren spez. Wärmen bei konstantem Druck folgende Werte haben:

$$\text{Permanente Gase} = 6{,}8$$
$$\text{Kohlensäure} = 6{,}8 + 0{,}0036\ T.$$

Daraus würde für die Differenz der mittleren spez. Wärmen verschwindender und enstehender Stoffe folgen:

$$3{,}4 - 0{,}0036\ T$$

und aus der Wärmetönung $Q = 68000$ cal. bei gewöhnlicher Temperatur ergäbe sich

$$Q_0 = 67300.$$

Mithin würde folgen:

$$R \ln K_p = \frac{67300}{T} - 3{,}4\ ln\ T + 0{,}0036\ T + \text{konst.}$$

Nun macht Le Chatelier von seiner Annahme Gebrauch, dafs Devilles Versuch den Dissoziationsgrad 0,4 im Gleichgewichte bei Atmosphärendruck und 3000° C. beweist. Wir haben bereits früher gesehen, dafs diese Annahme einer Festsetzung der Gleichgewichtskonstante zu 3,67 unter den genannten Bedingungen entspricht. So erhält man 4):

$$4{,}56 \log 3{,}67 = \frac{67300}{3273} - 3{,}4 \cdot 2{,}3 \log 3273 + 0{,}0036 \cdot 3273 + \text{konst.}$$

Damit wird

$$\text{konst.} = -2{,}28.$$

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie, 9 (1903) S. 625.

Benutzt man diese Konstante zur Berechnung des Gleichgewichtes bei 1300° C (1573° abs.), so erhält man

$$4{,}56 \log K_p = \frac{67\,300}{1573} - 3{,}4 \ln 1573 + 0{,}0036 \cdot 1573 - 2{,}28$$

und daraus $K_p = 4{,}37 \cdot 10^4$.

Wie wir früher sahen, folgt aber aus Devilles Beobachtung

$$K_p < 1{,}58 \cdot 10^4.$$

Dieser Unterschied in der Gleichgewichtskonstante bedingt eine nicht ganz unwesentliche Abweichung des Dissoziationsgrades. Bei den schwachen Dissoziationen, bei denen der Partialdruck der Kohlensäure sehr nahe gleich dem Gesamtdruck P der Gasmasse ist, kann man ohne erheblichen Fehler setzen:

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O}^{1/2}} = \frac{P}{p_{CO} \cdot p_{O}^{1/2}} = K_p.$$

Da nun Kohlenoxyd und Sauerstoff beim Zerfall der Kohlensäure im Verhältnis 2 : 1 entstehen, geht dies über in:

$$\frac{P}{K_p} = p_{CO} \cdot \sqrt{\frac{p_{CO}}{2}}.$$

Für den Druck von 1 Atm. schliefslich erhält man:

$$\frac{1}{K_p} = \sqrt{\frac{p_{CO}^3}{2}}.$$

Man überzeugt sich leicht, dafs der Partialdruck des Kohlenoxydes um die Hälfte kleiner bleibt, als ihn Deville gefunden hat, wenn K_p gleich $4{,}37.10^4$ ist.

Mit Hilfe der Le Chatelierschen Annahmen berechnet sich für einige Temperaturen und Drucke:

	t	T	K_p	Dissoziationsgrad		Gesamtdruck Atm.
1)	1300	1573	$4{,}37.10^4$	$1 \cdot 10^{-3}$	$(0{,}3 \cdot 10^{-3})$	1
2)	1500	1773	$4{,}48.10^3$	$0{,}4 \cdot 10^{-2}$	$(0{,}8 \cdot 10^{-2})$	1
3)	2000	2273	$1{,}07.10^3$	$0{,}3 \cdot 10^{-1}$	$(0{,}35 \cdot 10^{-1})$	6
4)	3000	3273	3,67	0,4	(0,4)	1
5)	3300	3573	2,29	0,28	(0,27)	10

Le Chatelier hat die in Klammern beigefügten Zahlen bei der Ausrechnung gefunden, die namentlich bei niedriger Temperatur eine merkliche wohl von rechnerischen Abkürzungen herstammende Abweichung zeigen.

LeChateliers Rechenergebnis im Vergleich zur Beobachtung.

Von den fünf Werten stimmen die drei letzten mit Schätzungen bzw. Rechnungen, die Le Chatelier an seine und Mallards erörterten Explosionsversuche knüpft. Der kleine

Wert bei 1500° ist im Einklang damit, dafs die Dichte bei dieser Temperatur keine Abnormität zeigt. Ob das Rechnungsergebnis für 1300° C als verträglich mit der Erfahrung angesehen werden kann oder nicht, mufs im Hinblick auf Devilles unsichere Bestimmung des Dissoziationsgrades im Porzellanrohr dahingestellt bleiben. Man wird darüber nur ins klare kommen können, wenn man den Devilleschen Versuch genauer wiederholt. Es scheint aber vorerst wahrscheinlich, dafs die Dissoziation bei 1300° C gröfser ist als sie nach der Le Chatelierschen Formel erscheint.

Beurteilung der Le Chatelierschen Rechnung

Die Beurteilung der Le Chatelierschen Rechnung gestaltet sich verschieden, je nachdem man sie vom Standpunkt der Theorie oder im Hinblick auf praktische Nützlichkeit betrachtet. Von vornherein mufs in jedem Falle zugegeben werden, dafs der ganze Komplex der von Le Chatelier höchst geistreich behandelten Erscheinungen oberhalb 2000° hinsichtlich der Temperaturen mit erheblicher Unsicherheit behaftet ist. Der Gleichgewichtszustand, den Le Chatelier für 3000° C annimmt, kann möglicherweise einer Temperatur zugehören, die um einige hundert Grad verschieden ist. Es liegen aber bisher keine Beobachtungen vor, welche eine Verbesserung der Le Chatelierschen Annahmen für diese extremen Temperaturen erlauben.

Betrachtung vom technischen Standpunkt.

Geht man nun von der technischen Frage aus, welche Temperaturen sich bei der Verbrennung von Kohlenoxyd erreichen lassen und welche Grenzen die Dissoziation der Kohlensäure der Heizwirkung des Kohlenoydes zieht, so ist diese Unsicherheit nicht erheblich störend und der Le Chateliersche Ausdruck liefert jedenfalls eine befriedigende Antwort. Es schreibt sich das daher, dafs die Dissoziation unter 1700° C für die praktisch wichtigen Zustände auf alle Fälle klein ist und eine Unsicherheit ihres Betrages um ihren vollen Eigenwert nichts ausmacht. Oberhalb 1700° C gestalten sich diese Verhältnisse anders. Aber die Ansprüche, welche man für technische Zwecke an die Genauigkeit des Rechenergebnisses stellt, werden um so geringer, je weiter man über 1700° C hinausgeht. Bis 1700° C hinauf interessieren technisch so gut wie ausschliefslich die Dissoziationsgrade der Kohlensäure beim Partialdrucke derselben von 0,1 bis 0,2 Atm. Diese Dissoziationsgrade begrenzen die Höchsttemperaturen, die man durch Verbrennung unserer üblichen Heizmaterialien mit der eben zureichenden Luftmenge bei gewöhnlichem Drucke erreichen kann. Der erreichbare Partialdruck der Kohlensäure in

einem Rauchgase hängt stöchiometrisch von der Zusammensetzung des Brennmaterials ab. Bei der Verbrennung reinen Kohlenstoffs erreicht er 0,21 Atm., da von den 21 Volumteilen Sauerstoff, welche die Luft in 100 Volumteilen enthält, jeder einzelne durch ein Volumteil Kohlensäure im Rauchgas vertreten werden kann.[1]) Bei der Verbrennung wasserstoffhaltiger Brennmaterialien sinkt der erreichbare Partialdruck der Kohlensäure. Bei der Leuchtgasverbrennung z. B., bei welcher auf 1 ccm CO_2 etwa 2 ccm Wasserdampf gebildet werden, können 100 ccm Luft günstigstenfalls neben 79 ccm Stickstoff $10^1/_2$ ccm CO_2 und 21 ccm Wasserdampf ergeben, womit der erreichbare Partialdruck der Kohlensäure auf 10,5 : 110,5 d. i. rund 0,1 Atm. begrenzt ist. Bei diesen Partialdrucken ist die Dissoziation bis 1700° C sehr klein. Niedere Partialdrucke, bei denen die Dissoziation prozentisch stärker ist, kommen nicht in Betracht, weil sie durch Gegenwart eines Luftüberschusses bedingt werden, der aus mehreren Gründen die Berücksichtigung der Dissoziation um so mehr entbehrlich macht, je stärker er ist. Erstlich nämlich drängt der Luftüberschufs zufolge des Sauerstoffgehaltes der Luft die Dissoziation zurück. Zweitens bleiben die Temperaturen, welche man bei Verbrennungsprozessen erreicht, bei denen die Abgase nur kleine Kohlensäuregehalte haben, immer niedrig, weil die grofse Masse der verdünnenden Gase durch die Verbrennungswärme mit erwärmt werden mufs. Bei niederer Temperatur aber wird die Dissoziation kleiner. Dabei kommt noch in Betracht, dafs der unmittelbare Einflufs, den ein Quantum verdünnender Luft auf die Temperatur übt, indem es bewirkt, dafs sich die Verbrennungswärme einer gröfseren Gasmasse mitteilt, bis 1700° C bei weitem gröfser ist als der mittelbare Einflufs, der aus der relativ geringen Änderung des an sich kleinen Dissoziationsgrades stammt. Auf der anderen Seite kommen die Dissoziationsverhältnisse bis 1700° C auch dort nicht in Betracht, wo wir die Verbrennung in Explosionsmotoren vornehmen. Denn dabei ist der Gesamtdruck der Gase weit höher als eine Atmosphäre; dem entsprechend ist auch der Kohlensäurepartialdruck stärker und die Dissoziation, die immer mit wachsendem Kohlensäuredruck sinkt, nimmt ab. In der Tat hat auch Langen bis 1700° C bei seinen Explosionsversuchen kein Anzeichen von Dissoziation wahrgenommen. Nun

[1]) Vergl. Buntes Heizlehre in Muspratts Technischer Chemie. 4. Aufl., Bd. IV. Braunschweig 1893. S. 314.

fallen in das Temperaturbereich bis 1700° C alle technischen Verbrennungsprozesse mit Ausnahme der in einzelnen Hochofenzonen geschehenden Vorgänge. Auch die Leuchtflammen mit Ausnahme der Azetylenflamme überschreiten diese Grenze nicht wesentlich. Wollen wir Verbrennungsprozesse so führen, dafs erheblich höhere Temperaturen erhalten werden, und praktische Rechnungen dafür anstellen, so kommt in Betracht, dafs die Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung mit weitersteigender Temperatur rasch zunehmen. Die Unsicherheit, die dieser Posten dem Rechnungsergebnis zufügt, wird dann so grofs, dafs eine Unsicherheit hinsichtlich der Dissoziation dem gegenüber nicht gar schwer ins Gewicht fällt. Man kann also für dieses ganze Gebiet von Verbrennungserscheinungen mit dem Ausdruck von Le Chatelier genügend auskommen.

Betrachtung vom theoretischen Standpunkt.

Vom Standpunkt der Theorie gestaltet sich die Beurteilung wesentlich anders. Auf theoretischen Boden tretend, werden wir an dem Ausdruck von Le Chatelier zunächst aussetzen, dafs für den Unterschied im Zuwachs der spez. Wärmen von 1 Mol CO plus $^1/_2$ Mol O_2 gegen 1 Mol CO_2 ein Wert $\sigma'' = 0{,}0036$ angenommen ist, der mit den Messungen, die wir in dem Bereich der Temperaturen bis 2000° C besitzen, nicht genügend begründet werden kann. Wenn die Berechnungen und Beobachtungen Le Chateliers über die Explosionen des Kohlenoxydknallgases und die Devillesche Flamme nicht vorlägen, so würde man sicherlich den auf Grund des Devilleschen Versuches im Rohr und der Beobachtungen von Langen früher ausgewerteten Ausdruck 3) (S. 152) für die Reaktionsenergie der Kohlensäurebildung bevorzugen. Aber man überzeugt sich leicht, dafs dessen Verwendung für Temperaturen, die 2000° C stark überschreiten, ganz ausgeschlossen ist, wenn man nicht glauben will, dafs die von Le Chatelier für 3000° C angenommene Spaltung schon 700° früher erreicht wird. Ein Fehler von dieser Gröfse aber erscheint bei der Schätzung Le Chateliers ausgeschlossen. Wählt man statt der spez. Wärmen nach Langen diejenigen, die Mallard und Le Chatelier aus den zerquetschungsmanometrischen Beobachtungen bei viel höherer Temperatur berechnet haben, so erhält man

$$A = 67200 - 3{,}28\, T \ln T + 0{,}00204\, T^2 - RT \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} - 2{,}8\, T \quad 5)$$

Dabei ist wieder Devilles Versuch im Rohr als richtig genommen. Mit diesem Ausdruck läfst sich wieder bis 2000° C. das wenige, was wir über die Dissoziation wissen, genügend

vereinigen. Für die Temperatur, bei welcher die Gleichgewichtskonstante den Wert 3,67 erreicht, aber ergibt sich wieder der mit Le Chateliers Betrachtungen unvereinbare Wert von ca. 2300° C. Unter diesen Verhältnissen wollen wir so verfahren, dafs wir für die weitere Rechnung zwar Le Chateliers Ausdruck 4) festhalten, bei den numerischen Auswertungen aber die Beträge hinzufügen, welche sich nach den Formeln 3) und 5) berechnen würden. Wir werden finden, dafs die speziellen Anwendungen, die wir machen, von diesem Unterschiede nicht wesentlich berührt werden.

Fall II: Die Wasserbildung.

Wir können aus dem Ausdruck für die Kohlensäurebildung eine weitere Folgerung ableiten, indem wir ihn mit dem früheren Ausdruck für das Wassergasgleichgewicht kombinieren. Setzen wir

$$CO + O = CO_2 \qquad + A$$
$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O + A'$$

und addieren, so folgt

$$O + H_2 = H_2O + A + A',$$

Wir gewinnen also die Reaktionsenergie A'' der Wasserbildung, indem wir diejenige der Kohlensäurebildung und der Wassergasreaktion addieren. Dies liefert

$$A = 67300 - 3{,}4\ T \ln T + 0{,}0036\ T^2 - RT \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} - 2{,}28\ T$$

$$A' = -9650 + 1{,}55\ T \ln T - 0{,}00195\ T^2 - RT \ln \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}$$

$$A'' = 57650 - 1{,}85\ T \ln T + 0{,}00165\ T^2 - RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} - 2{,}28\ T$$

Dieser Ausdruck für die Reaktionsenergie der Wasserbildung setzt einen Unterschied der mittleren spez. Wärmen voraus (zwischen 0 und T bei konstantem Druck)

$$c_{(H_2 + 1/2 O_2)} - c_{H_2O} = 1{,}85 - 0{,}00165\ T.$$

Der Wert ist etwas anders, als er sich aus den üblichen Angaben der spez. Wärmen von Wasserdampf und permanenten Gasen ergibt[1]). Es ist das in dem Vorgehen begründet, das

[1]) Z. B.:

1. Mallard und Le Chatelier (ältere Werte):

$1^1/_2$ Mole perm. Gase . .	$9{,}93 + 0{,}0009\ T$
1 Mol H_2O-Dampf . . .	$6{,}69 + 0{,}00328\ T$
	$3{,}24 - 0{,}0023\ T.$

wir bei Ableitung der Werte für die Kohlensäuredissoziation und für das Wassergasgleichgewicht benutzt haben. Zur Prüfung des Ausdrucks an der Erfahrung stehen nur wenige Daten zu Gebote. Es liegen erstlich nämlich über die Reaktionsenergie der Wasserdampfbildung bei gewöhnlicher Temperatur Messungen an der Knallgaskette vor. Es ist zweitens von Victor Meyer und Langer beobachtet worden, dafs bei ca. 1200° C eine eben nachweisbare Wasserdissoziation stattfindet, und es ist drittens von Nernst (l. c.) bei 1973° C keine sichere Abweichung der Wasserdampfdichte von der normalen unter gleichen Verhältnissen wie bei der Kohlensäure beschrieben gefunden worden. Berechnen wir mit A″ = Null die Gleichgewichtskonstante bei 1473° abs. und 2246° abs., so finden wir

$$K_{p\,(1473^0)} = 4{,}6 \cdot 10^5 \; (1{,}8 \cdot 10^5) \; [22 \cdot 10^5]\,^{1})$$
$$K_{p\,(2246^0)} = 654 \; (146) \; [148]$$

Da in beiden Fällen beim Druck einer Atmosphäre beobachtet wurde, folgt nach der bei der Kohlensäure entwickelten Formel

$$\frac{1}{K_p} = \sqrt{\frac{p_{H_2}{}^3}{2}}$$

---

2. Mallard und Le Chatelier (Zerquetschungsmanometer):

$1^1/_2$ Mole perm. Gase . .	$9{,}21 + 0{,}00183\ T$
1 Mol H_2O-Dampf . . .	$6{,}98 + 0{,}00287\ T$
	$2{,}23 - 0{,}00104\ T.$

3. Le Chatelier (letzte Werte):

$1^1/_2$ Mole perm. Gase . .	$9{,}75 + 0{,}0009\ T$
1 Mol H_2O-Dampf . . .	$6{,}5 + 0{,}0024\ T$
	$3{,}25 - 0{,}0015\ T.$

4. Langen:

$1^1/_2$ Mole perm. Gase . .	$9{,}93 + 0{,}0009\ T$
1 Mol H_2O-Dampf . . .	$7{,}29 + 0.00215\ T$
	$2{,}64 - 0{,}00125\ T.$

5. Langen (Schrebers Berechnung):

	$9{,}88 + 0{,}0008\ T$
$1^1/_2$ Mole perm. Gase . .	$8{,}82 + 0{,}00116\ T$
	$1{,}06 - 0{,}00036\ T.$

[1]) Der frei stehende Wert ergibt sich unmittelbar aus unserer Formel. Benutzt man zur Ableitung der Wasserdampfbeziehung nicht die Kohlensäure-Formel (4) nach Le Chatelier (Seite 153), sondern die entsprechende Formel (3) auf Seite 152, so folgt der in runden Klammern stehende Wert. Die in eckigen Klammern beigefügte Zahl ergibt sich mit dem Ausdruck (5) auf Seite 157.

für 1473° abs. der Partialdruck des Wasserstoffs zu circa $1 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$ Atm. und bei 2246° abs. zu ca. 0,025 Atm. im Gleichgewichte. Die erste Zahl entspricht $1^1/_2$ bis 3 ccm Wasserstoff plus Sauerstoff auf 10 l Wasserdampf. Victor Meyer und Langer geben an, dafs sie bei andauerndem Durchleiten eines lebhaften Wasserdampfstromes durch ein auf ca. 1200° erhitztes Platinrohr einige ccm eines explosionsfähigen Gases gesammelt haben, was damit verträglich erscheint. Die zweite Zahl entspricht einer Dissoziation von etwa 2,5%, die in die Fehlergrenzen der Nernstschen Dichtemessung fällt.[1])

Die Knallgaskette bei gewöhnlicher Temperatur.

Hinsichtlich der Knallgaskette stellen wir zunächst fest, dafs unsere Formel der Reaktionsenergie für 25° C den Wert liefert

$$A = 57650 - 3670 - R \cdot 298 \, ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$$

$$= 53980 - R \cdot 298 \, ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}.$$

Bose[2]) hat die Knallgaskette bei 25° C studiert, indem er Sauerstoff und Wasserstoff von Atmosphärendruck verwendete. Als Wasserdampfdruck seines Elektrolyten darf wohl die Dampftension reinen Wassers gesetzt werden. Danach wird $-R\,298 \cdot ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$ gleich $+$ 2029 cal, so dafs unsere Formel den Wert A = 56020 cal erwarten läfst. Bose fand 52654 $\pm$ 693 cal. Der Unterschied ist nicht unerheblich. Während Bose die Kraft der Knallgaskette zu 1,1392 $\pm$ 0,0150 Volt (bei 760 mm Druck und 25° C) ermittelte, hätte er nach unserer Rechnung

---

[1]) Es existiert noch die Angabe von A. W. v. Hofmann (Berl. Ber. 23, 2, 3314 [1890]), nach der ein sehr starker Wasserdampfstrom, an einer weifsglühenden Platinspirale vorbeigejagt, soviel Knallgas enthält, dafs man in einigen Sekunden davon genug sammeln kann, um eine Explosion auszuführen, die das Eudiometer eben noch erträgt. Um diese Beobachtung ein wenig mit unseren Formeln vergleichbar zu machen, sei bemerkt, dafs nach unseren Formeln der Liter Wasserdampf bei Atmosphärendruck und 1723° C etwa 20 ccm Knallgas enthält; welche von den drei in der voranstehenden Anmerkung nochmals erläuterten Grundannahmen gewählt wird, macht dabei wenig aus.

[2]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 34 (1900) 701 und 38 (1901) 1 daselbst auch ausführliche Literaturangaben.

1,212 Volt beobachten müssen.[1]) Ich möchte auf die Abweichung von rund 80 Millivolt aber kein zu grofses Gewicht legen.

Genauigkeit des Wertes der Knallgaskette bei gewöhnlicher Temperatur.

Es ist nicht sicher, ob Boses Wert nicht zu niedrig ist. Es ist zu beachten, dafs zunächst Smale 1,073 Volt für die Knallgaskette fand, und dafs dieser Wert allgemein akzeptiert wurde, bis Czepinsky, Bose und Crotogino höhere Werte ermittelten, unter denen Boses Zahl die wohl am sorgfältigsten abgeleitete ist. Eine weitere Erhöhung des Wertes um einige hundertstel Volt erscheint nicht ausgeschlossen, wenn man erwägt, dafs die Verhältnisse der Knallgaskette hinsichtlich der Sauerstoffelektrode noch völlig ungeklärt sind. Es fehlt an jedem Beweis dafür, dafs eine platinierte Platinelektrode in einem mit Sauerstoff von Atmosphärendruck gesättigten Elektrolyten sich mit diesem Sauerstoff ganz ins Gleichgewicht setzt. Platinmoor stellt nach L. Wöhler[2]) nicht reines Platin sondern ein Platinhydroxydul dar, dessen elektromotorische Eigenschaften nicht näher bekannt sind. Es kann sehr wohl in der Natur dieser Elektrode begründet sein, dafs sie sich in Gegenwart von Sauerstoff wie eine nahezu aber nicht völlig gesättigte Lösung von Sauerstoff verhält und darum eine zu kleine Kraft der Knallgaskette vortäuscht. Abegg und Spencer[3]) haben gezeigt, dafs an platiniertem Platin jedenfalls kein anderer Wert als der Bosesche erhalten werden kann. Ihre interessante Untersuchung läfst aber die Möglichkeit noch offen, dafs die Eigenschaften des Platinmoores den Wert beeinflufsen.

Die Knallgaskette bei hoher Temperatur.

Auf der anderen Seite werden wir nicht verkennen, dafs eine Berechnung der Reaktionsenergie bei 25° C mit Hilfe unserer Formel uns sehr weit von dem Gebiet entfernt, in welchem die derselben zugrunde liegenden Beobachtungen gemacht sind. Namentlich mifslich ist der Umstand, dafs wir weit unter die kritische Temperatur des Wasserdampfes dabei herabgehen und somit in ein Gebiet kommen, in dem die spez. Wärmen die früher besprochenen Unregelmäfsigkeiten zeigen. Wir werden danach

[1]) Mit Zugrundelegung der auf Langens Wärmen und den Devilleschen Versuch im Rohr basierten Kohlensäure-Dissoziationsgleichung (3) (Seite 152) ergibt sich 1,208 Volt, mit Zugrundelegung der zerquetschungsmanometrischen Wärmen und Devilles Rohrversuch für die Kohlensäuregleichung (Seite 157 Gleichung 5) 1,227 Volt.

[2]) Berl. Ber. 36 (1903) 3476 und Z. f. anorg. Chemie 40 (1904) 423.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 44 (1905).

wünschen, die Formel an Messungen der Knallgaskette bei viel höherer Temperatur zu prüfen. Solche haben Haber und Bruner[1]) ausgeführt, indem sie geschmolzenes Ätznatron als Elektrolyten verwandten. Sie fanden:

t Grade	T Grade	EMK Volt	A″ cal.	A″ berechnet nach unserer Formel[2])
312	585	1,24	57313	$49993 - 2668 \log^{10} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$
412	685	1,15	53153	$48600 - 3124 \log^{10} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$
532	805	1,03	47607	$46933 - 3671 \log^{10} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$

Wasserstoff und Sauerstoff besafsen bei diesen Versuchen annähernd Atmosphärendruck, so dafs man den Nenner der logarithmischen Glieder gleich eins setzen darf. Die Wasserdampftensionen über geschmolzenem Ätznatron aber sind nicht genügend bekannt, um Rechnung und Beobachtung sicher miteinander zu vergleichen. Nur so viel läfst sich sagen, dafs unsere Formel verhältnismäfsig recht gute Werte zu liefern scheint, wenn wir sie mit dem Ergebnis dieser Beobachtungen vergleichen. Es wird dadurch die Vermutung unterstützt, dafs der wahre Wert der Knallgaskette höher liegt, als ihn Czepinski und Bose gefunden haben.[3])

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie X (1904), 697.

[2]) Mit Zugrundelegung der Kohlensäuregleichung 5 auf Seite 157 ergeben sich die Werte

bei 312° zu 45620
» 412° » 43230
» 532° » 40330.

[3]) Zur Vermeidung von Mifsverständnissen möchte ich darauf hinweisen, dafs man die Richtigkeit eines Wertes für die Kraft der Knallgaskette nicht durch den Nachweis begründen kann, dafs dieser Wert A'' die Beziehung erfüllt (S. 22):

$$A'' - T \frac{dA}{dT} = Q.$$

Diese Beziehung stimmt immer, wenn sich Wasser in reversibler Art bildet. Ob aber die Elektroden im Gleichgewichte mit Sauerstoff und Wasserstoff von Atmosphärendruck stehen, bleibt dabei ganz unbestimmt. Entspricht der Elektrodenzustand geringerem Gasdruck, so fällt A'' kleiner aus, $T \frac{dA}{dT}$ aber ist ebensoviel gröfser und umgekehrt.

Fall III: Der Deaconsche Chlorprozefs.

Wie wir gesehen haben, sind die einfachen Grundfälle der Dissoziation beim Wasser und bei der Kohlensäure noch experimentell recht wenig durchgearbeitet. Die Ausdrücke für die Reaktionsenergie besitzen deshalb weniger Sicherheit als wir wünschen. Immerhin wollen wir wagen, mit ihrer Hilfe weiter zu gehen, indem wir von der Wasserbildung zum Deaconprozefs fortschreiten.

Dieser Vorgang entspricht der Differenz

$$\begin{array}{r} 2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O \\ \text{minus } 2\,Cl_2 + 2\,H_2 = 4\,HCl \\ \hline O_2 + 4\,HCl = 2\,H_2O + 2\,Cl_2 \end{array}$$

Wir fanden früher (dritte Vorlesung) den Ausdruck für die Reaktionsenergie der Salzsäurebildung. Wir vervierfachen ihn, damit er für die Bildung von 4 Molen HCl dient und ziehen ihn von der Energie der Bildung von zwei Molen Wasserdampf ab.

$$\begin{array}{rl} 2A'' = 115300 - 3{,}7\,T\ln T + 0{,}0033\,T^2 - RT\ln \dfrac{p^2_{H_2O}}{p^2_{H_2}\cdot p_{O_2}} & - 4{,}56\,T \\ 4A = 88000 \qquad\qquad - RT\ln \dfrac{p^4_{HCl}}{p^2_{H_2}\cdot p^2_{Cl_2}} & + 5{,}36\,T \\ \hline A''' = 27300 - 3{,}7\,T\ln T + 0{,}0033\,T^2 - RT\ln \dfrac{p^2_{H_2O}\cdot p^2_{Cl_2}}{p_{O_2}\cdot p^4_{HCl}} & - 9{,}92\,T. \end{array}$$

Unserer Gewohnheit gemäfs beziehen wir die Gleichung wieder auf Zerlegung von ein Mol Salzsäure statt von vier Molen. Sie wird dann 6)

$$A = 6825 - 0{,}925\,T\ln T + 0{,}000825\,T^2 - RT\ln \frac{p^{1/2}_{H_2O}\cdot p^{1/2}_{Cl_2}}{p^{1/4}_{O_2}\cdot p_{HCl}} - 2{,}48\,T.$$

Versuche von Lunge und Marmier.

Diese Gleichung für die Energie der Reaktion können wir an Versuchen von Lunge und Marmier[1]) prüfen. Zu dem Ende wollen wir auf diese Versuche ein wenig näher eingehen. Lunge und Marmier leiten meist trockene, gelegentlich auch feuchte Mischungen von Chlorwasserstoffgas und Sauerstoff (gelegentlich Luft) über Ziegelsteinbrocken, die mit Kupferchlorid getränkt, getrocknet und auf Temperaturen in der Nähe von 450° erhitzt werden. Gegenversuche mit Wasserdampf und

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie (1897) 105 und Dissertation E. Marmier, Über die Darstellung von Chlor nach dem Verfahren von Deacon und Mond, Zürich, 1897.

Chlor wurden nicht gemacht. Ziel der Untersuchung war die Bestimmung des Zersetzungsgrades. Wird von jedem Mol Salzsäure der Bruchteil x zersetzt, wobei $\frac{x}{2}$ Mole Chlor entstehen, so ist im Endgas

$$\frac{Cl_2}{HCl} = \frac{x}{2(1-x)}$$

Dieser Quotient stellt ebensowohl das Verhältnis der Mole Chlor zu den Molen Salzsäure, wie jenes der Volumprozente oder Partialdrucke dieser beiden Gasarten in dem Gase dar, welches beim Versuche erhalten wird.

Gleichgewichtskonstante und Zersetzungsgrad beim Deaconprozefs.

Die Gleichgewichtskonstante des Deaconprozesses ist gegeben durch

$$\frac{p_{H_2O}^{1/2} \cdot p_{Cl_2}^{1/2}}{p_{O_2}^{1/4} \cdot p_{HCl}} = K_p.$$

Um in diesen Ausdruck das Verhältnis $\frac{Cl_2}{HCl}$ einzuführen, multiplizieren wir Zähler und Nenner mit $p_{Cl_2}^{1/2}$ und erhalten

$$\frac{p_{Cl_2}}{p_{HCl}} \cdot \frac{1}{p_{O_2}^{1/4}} \cdot \frac{p_{H_2O}^{1/2}}{p_{Cl_2}^{1/2}} = K_p$$

oder mit Einführung des eben gefundenen Wertes für den ersten Quotienten

$$\frac{x}{2(1-x)} \cdot \frac{1}{p_{O_2}^{1/4}} \cdot \sqrt{\frac{H_2O}{Cl_2}} = K_p \quad \ldots\ldots \quad 7)$$

Die unter dem Wurzelzeichen stehenden Gröfsen können Partialdrucke, Volumprozente oder Mole pro Volumeneinheit sein, da die Mafsgröfse herausfällt. Der Ausdruck erfährt eine Vereinfachung, wenn die Ausgangsmischung trocken ist. Dann entsteht nämlich ebensoviel Chlor wie Wasserdampf, so dafs die Wurzel $\sqrt{\frac{H_2O}{Cl_2}}$ den Wert Eins hat. Für diesen Fall wird also

$$\frac{x}{2(1-x)} \cdot \frac{1}{p_{O_2}^{1/4}} = K_p \quad \ldots\ldots\ldots \quad 7a)$$

Diese Formel unterrichtet uns zunächst darüber, dafs der Zersetzungsgrad, sofern das Gleichgewicht erreicht wird, durch den Sauerstoffüberschufs im Gase verhältnismäfsig wenig beeinflufst wird. Denn nicht der Partialdruck des Sauerstoffes, sondern seine vierte Wurzel tritt in der Gleichung auf. Wenn nun der

Partialdruck einmal z. B. 0,9 Atm. und ein andermal nur 0,05 Atm. beträgt, so ist die vierte Wurzel im einen Falle 0,974, im anderen 0,474. Die Änderung des Sauerstoffdruckes auf das 18 fache, ändert also den Quotienten $1/p_{O_2}^{1/4}$ nur etwa auf das Doppelte, und damit einen Zersetzungsgrad, der etwa zuvor 0,6 betrug (60 %), in rund 0,75 (ca. 75 %), wie man aus Gleichung 7) (S. 164) leicht berechnet.

Berechnungsweise der Versuche von Lunge und Marmier.

Lunge und Marmier geben den Partialdruck des Sauerstoffs im Endgase nicht an, teilen aber die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und deren Druck mit, aus der er mit Hilfe des Zersetzungsgrades nach folgendem Beispiel berechenbar ist:

Anfangsgas 8,5 % HCl, 91,5 % O_2, 737 mm Druck,
gefunden $x = 0{,}83$.

Verwandelte Salzsäure: $0{,}83 \cdot 8{,}5 = 7{,}05$ ccm.

Daraus stöchiometrisch entstanden: 3,52 ccm Cl_2;
3,52 ccm H_2O.

Dabei stöchiometrisch verbraucht: 1,76 ccm O_2.

Folglich Endgas:

Summe:	Cl_2	HCl	O_2	H_2O	Druck
98,23 ccm:	3,52 ccm	1,45 ccm	89,74 ccm	3,52 ccm	wie beim Anfangsgas

Danach $p_{O_2} = \frac{89{,}74}{98{,}23} \cdot \frac{737}{760} = 0{,}888$ Atm.

$$p_{O_2}^{1/4} = 0{,}968$$

$$\frac{x}{2(1-x)} = 2{,}44$$

$$\frac{x}{2(1-x)} \cdot \frac{1}{p_{O_2}^{1/4}} = K_p = 2{,}51.$$

In Formeln läfst sich das eben im Beispiel erläuterte Vorgehen ausdrücken durch:

$$p_{O_2} = \frac{O_2 - \frac{x}{4}\,HCl}{O_2 - \frac{x}{4}\,HCl + HCl} \cdot \frac{B}{760}$$

wo B der Barometerstand, O_2 und HCl die Prozentgehalte im Anfangsgas sind.

Auf diese Art ist p_{O_2} für Tabelle 1 (S. 168) berechnet worden.

Die Rolle der Reaktionsgeschwindigkeit beim Deaconprozefs.

Lunge und Marmier verwenden Gasmischungen, in denen der Sauerstoff von ungefähr der theroretischen Menge bis zu fast 100 fachem Überschusse wechselt. In jenen Gasmischungen, die nur wenig Chlorwasserstoff enthalten, genügt der Umsatz einer vergleichsweise kleinen Menge, um das Gleichgewicht zu erreichen. Je geringer der Sauerstoffüberschufs wird, um so gröfser mufs die Menge werden, die sich umsetzt, damit das Gleichgewicht erreicht wird. Nun werden alle Gasmischungen mit annähernd gleicher Geschwindigkeit über den Katalysator geführt. Die erklärliche Folge ist, dafs die Gasmasse bei niederen Temperaturen dem Gleichgewicht um so ferner bleibt, je näher sie der theoretischen Mischung in ihrer Zusammensetzung kommt. Man erkennt dies an einem abnorm grofsen Rückgang der Zersetzungsgrade bei abnehmendem Sauerstoffüberschufs. Bei höheren Temperaturen (480° C) tritt dieses Phänomen nicht mehr stark auf, woraus geschlossen werden darf, dafs die Reaktionsgeschwindigkeit jetzt ausreicht, um auch die theoretische Gasmischung bis zum Gleichgewichte zu verändern.

Lunge und Marmier haben dem Einflufs der Reaktionsgeschwindigkeit keine wesentliche Wichtigkeit beigemessen, indem sie auf Deacons eigenem Ergebnis fufsten, nach welchem bei einer »genügenden« Katalysatoroberfläche der Einflufs der Gasgeschwindigkeit entfällt. In den besprochenen Versuchsreihen von Lunge und Marmier ist bei hohen Zersetzungsgraden in sauerstoffreichen Mischungen, in denen das Gleichgewicht leicht erreicht wird, die Katalysatoroberfläche offenbar in diesem Sinne »genügend« grofs. Bei den relativ sauerstoffarmen Mischungen aber trifft es schon bei 430° nicht mehr zu, und je niederer die Temperatur wird, um so sauerstoffreichere Gemenge findet man noch unvermögend bei der ihnen von Lunge und Marmier zugeteilten Geschwindigkeit, das Gleichgewicht und den diesem entsprechenden hohen Zersetzungsgrad zu erreichen.

Die Veränderung des Katalysators bei den Versuchen.

Die Beobachtungen von Lunge und Marmier sind an einem Katalysator angestellt, der nach eigner Angabe der beiden Forscher nicht unverändert blieb. In ihren Versuchszahlen macht sich diese Erscheinung dadurch geltend, dafs die abziehenden Gase bald mehr bald weniger Chlor (in gebundener und freier Form zusammen) enthalten, als die zugeführten Gase. Es scheint nicht, dafs das Gleichgewicht der abziehenden Gase dadurch getrübt wird. Das ist auch theoretisch durchaus nicht

notwendig. Haber und van Ordt[1]) haben bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Kalziumnitrid ebenfalls beobachtet, dafs das Ammoniakgleichgewicht in den abziehenden Gasen (annähernd) bestand, während das Nitrid sich langsam veränderte. Beim technischen Wassergasprozefs findet nach Betrachtungen, die in der letzten Vorlesung Platz finden, dasselbe statt. Aber die Veränderung des Katalysators ist darum für uns störend, weil sie bedingt, dafs das Verhältnis $\frac{H_2O}{Cl_2}$ auch bei trockenem Anfangsgas vom Werte eins abweicht. Gibt der Katalysator Chlor ab, während er Sauerstoff aufnimmt, so wird dies Verhältnis und damit die in der Formel (7) auftretende $\sqrt{\frac{H_2O}{Cl_2}}$ in den abziehenden Gasen < 1 und folglich

$$\frac{x}{2(1-x)} \cdot \frac{1}{p^{1/4}_{O_2}} > K_p.$$

Die Störung ist naturgemäfs dort am erheblichsten, wo die Salzsäuremengen, die beim Versuch über den Katalysator gehen, am kleinsten sind, d. h. bei grofsem Sauerstoffüberschufs. Denn eine kleine Chlorabgabe von seiten des Katalysators ändert dann das Verhältnis $\frac{Cl_2}{H_2O}$ schon erheblich, da sich dies Chlor nur einer kleinen aus Salzsäure erzeugten Chlormenge beimengt. Lunge und Marmier haben dem ein gröfseres Gewicht nicht beigelegt, da sie lediglich den Zersetzungsgrad suchten. Der Zersetzungsgrad aber wird naturgemäfs — im Falle des Gleichgewichtes — dabei relativ wenig verschoben, da schon kleine Änderungen derselben genügen, um eine ziemlich erhebliche Änderung von $\frac{x}{2(1-x)}$ herbeizuführen. Man erkennt das leicht, wenn man einige Beispiele rechnet.

Die folgende Tabelle enthält zunächst Daten, die Lunge und Marmier bei 480° C gesammelt haben. Sie stellen Mittelwerte aus den Doppelversuchen dar, die in Marmiers Dissertation die Nummern 69 bis 85 tragen. Die Einzelergebnisse liegen den Mitteln sehr nahe. Der erste Wert ist eingeklammert, weil der Unterschied zwischen angewandter Salzsäure und erhaltenem Chlor plus Salzsäure viel zu grofs ist, um einen brauchbaren Wert für die Gleichgewichtskonstante mit der Annahme $\sqrt{\frac{H_2O}{Cl_2}} = 1$ zu liefern.

Die Ergebnisse von Lunge und Marmier bei 480°.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie, 44 (1905) 341.

Tabelle I.

Druck mm Hg	Anfangsgas % HCl	Anfangsgas % O_2	Wiedergef. HCl[1]) % bei den Einzelversuchen	x	$p^{1/4}_{O_2}$	$\frac{x}{2(1-x)}$	K_p
726	7,5	92,5	208 u. 212	0,87	0,97	(3,34)	(3,2)
726	15,1	84,9	74 u. 119	0,83	0,95	2,44	2,6
721	25,5	74,5	155 u. 104	0,82	0,91	2,28	2,5
723	42,2	57,8	75,6 u. 91,2	0,77	0,85	1,67	2,0
723	49,0	51,0	93 u. 93	0,76	0,82	1,58	1,9
720	57,3	42,7	91 u. 95	0,75	0,76	1,50	2,0
720	68,2	31,8	96 u. 105	0,73	0,68	1,35	2,0
718	80,8	19,2	92 u. 97	0,67	0,496	1,01	2,0

Ich schliefse daraus, dafs die Gleichgewichtskonstante der Deaconschen Reaktion bei 480° C den Wert 2,0 besitzt.

Vergleich von Theorie und Beobachtung.

Berechnen wir nun das Gleichgewicht aus unserer Formel für die Energie (Seite 163), indem wir A = Null setzen, so finden wir mit leichter Umformung

$$4{,}56 \log \frac{p^2_{H_2O} \cdot p^2_{Cl_2}}{p_{O_2} \cdot p^4_{HCl}} = \frac{27300}{753} - 3{,}7 \cdot 2{,}3 \log^{10} 753 + 0{,}0033 \cdot 753 - 9{,}92$$

und daraus

$$\frac{p^{1/2}_{H_2O} \cdot p^{1/2}_{HCl_2}}{p^{1/4}_{O_2} \cdot p_{HCl}} = K_p = \mathbf{1{,}73.}^{2})$$

Die Übereinstimmung ist überraschend, wenn man an den langen und mit so vielerlei Unsicherheit behafteten Weg von der Kohlensäuredissoziation über das Wassergasgleichgewicht und die Wasserdissoziation hinweg denken, auf dem wir durch Verknüpfung mit Dolezaleks Messungen an Salzsäureketten unsere Formel abgeleitet haben.

Einfluſs der Temperatur beim Deacon-prozefs.

Berechnen wir nun aus unserer Formel die Gröfse der Gleichgewichtskonstante — wiederum bei Atmosphärendruck — für die von Lunge und Marmier bevorzugte Temperatur von 430° C, so finden wir

$$\frac{p^{1/2}_{H_2O} \cdot p^{1/2}_{Cl_2}}{p^{1/4}_{O_2} \cdot p_{HCl}} = K_{p\ (703\ \text{abs.})} = 2{,}37.^{3})$$

---

[1]) Das gef. Cl_2 ist in HCl umgerechnet und zu der gef. HCl addiert. Diese Summe ist in % der angew. HCl ausgedrückt.

[2]) Würden wir z. B. von dem Ausdruck 5) Seite 157 für die Kohlensäuredissoziation ausgegangen sein, so hätten wir K_p zu 1,835, also nicht erheblich verschieden berechnet.

[3]) Würden wir z. B. von dem Ausdruck 5) Seite 157 für die Kohlensäuredissoziation ausgegangen sein, so würden wir 2,711 gefunden haben.

Wir erkennen, dafs die Lage des Gleichgewichts für die Zwecke der Chlorbereitung günstiger wird, wenn wir kälter arbeiten.

Da man im Deaconprozefs eine möglichst weitgehende Oxydation der Salzsäure zu Chlor anstrebt, so wird man mit der Temperatur so weit als möglich hinabgehen. Die Grenze wird hier durch die Reaktionsgeschwindigkeit gezogen, die bald zu gering wird. Lunge und Marmier konnten zwar noch bei 310° C eine recht merkliche Umsetzung dartun. Die Praxis hat aber gelehrt, dafs man bis über 400° C gehen mufs, um brauchbare Resultate zu erhalten.

Ich gebe nun als Tabelle II die Versuchsergebnisse von Lunge und Marmier bei 430° C mit trockenem Anfangsgas

Die Ergebnisse von Lunge und Marmier bei 430° C.

Tabelle II.

Druck mm	% HCl	% O_2	% N_2	Wiedergefund. HCl in %	x	$\frac{1}{4}p_{O_2}$	$\frac{x}{2(1-x)}$	K_p	
737	8,5	91,6	—	109 u. 116	0,83	0,97	2,44	**2,51**	
733	15,7	84,3	—	105, 113, 148	0,84	0,96	2,63	**2,74**	
736,5	16,3	83,7	—	84, 101, 97	0,83	0,95	2,44	**2,57**	
737	21,0	79,0	—	94, 111, 118	0,82	0,93	2,28	**2,45**	
734,6	28,6	71,4	—	102, 103, 104	0,82	0,91	2,28	**2,51**	
729	34,1	65,9	—	106 u. 112	0,81	0,88	2,13	**2,42**	
730	40,2	59,8	—	105, 108, 117	0,78	0,86	1,77	2,05	
735	51,1	48,9	—	177,3 u. 79,7	0,77	0,81	1,68	2,07	
734	53,9	46,1	—	105, 99, 101, 102	0,76	0,79	1,60	2,92	
734	54,1	45,9	—	102 u. 103	0,75	0,78	1,50	1,02	
729	67,4	32,6	—	100 u. 104	0,58	0,71	0,71	1,00	[1]
729	72,5	27,5	—	106 u. 143	0,50	0,67	0,50	0,74	[1]
725	83,1	16,9	—	100 u. 105	0,39	0,55	0,32	0,58	[1]
726	6,6	19,5	73,9	82 u. 86	0,79	0,65[2]	1,88	**2,88**	
725	12,7	18,2	69,1	102 u. 118	0,75	0,63	1,50	**2,38**	
725	23,3	16,0	60,7	100 u. 102	0,74	0,58	1,42	**2,45**	
727	26,0	15,4	58,6	83 u. 102	0,71	0,57	1,22	2,14	
725	35,1	13,6	51,3	103 u. 103	0,65	0,53	0,93	1,75	
720	41,4	12,2	46,4	103, 100	0,47	0,52	0,44	0,85	[3]
715	51,0	10,2	38,7	91 u. 100	0,45	0,46	0,41	0,90	[3]

[1]) Bei diesen Versuchen sind die x-Werte innerhalb der Versuchsgruppe stark schwankend.

[2]) Die Werte für p_{O_2} sind von dieser Zahl ab nach der leicht verständlichen Formel $\frac{O_2 - \frac{x}{4}HCl}{O_2 - \frac{x}{4}HCl + N_2 + HCl} \cdot \frac{B}{760}$ berechnet.

[3]) Bei diesen Versuchen sind die x-Werte stark schwankend.

Wir entnehmen der Tabelle II, dafs das Gleichgewicht sich bei Benutzung von Sauerstoff bis zu etwa 35 % Chlorwasserstoff im Gase herstellt. Wird der Sauerstoff teilweise durch Stickstoff vertreten, indem Luft statt Sauerstoffgas verwendet wird, so wird schon bei 26 % Chlorwasserstoff das Gleichgewicht nicht mehr ganz erreicht, und bei 35,1 HCl bleibt die Umsetzung bereits recht merklich vom Gleichgewicht entfernt. Noch deutlicher zeigt sich der reaktionsfördernde Einflufs eines Sauerstoffüberschusses bei den Gemengen mit 50 % HCl, von denen das Sauerstoffgemenge dem Gleichgewichte noch recht nahe steht, das Luftgemenge wesentlich davon entfernt ist.

Aufklärung einiger Punkte in den Versuchsergebnissen.

Lunge und Marmier haben ihrer Verwunderung darüber Ausdruck gegeben, dafs der Zersetzungsgrad bei salzsäurereichen Gemengen, die ein gleiches Verhältnis $\frac{HCl}{O_2}$ aufweisen, dann höher ist, wenn man Luft-Chlorwasserstoffgemenge betrachtet, als wenn man Luft-Sauerstoffmischungen ins Auge fafst.

Solche Gemenge sind z. B.

HCl	O_2	N_2	$\frac{HCl}{O_2}$	x
72,5	27,5	—	$\frac{4}{1,51}$	0,50
35,1	13,6	51,3	$\frac{4}{1,55}$	0,65

Die Ursache der Erscheinung ist aus unseren Überlegungen alsbald abzuleiten. Das Luftgemenge kommt seines niedrigen Salzsäuregehaltes willen dem Gleichgewichte noch ziemlich nahe, während im Sauerstoffgemenge die Reaktionsgeschwindigkeit trotz des fördernden Einflusses des Sauerstoffes nicht mehr zureicht, den grofsen notwendigen Umsatz zu bewirken.

Werte oberhalb 480° C.

Ich möchte die Durchrechnung des höchst wertvollen Versuchsmateriales von Lunge und Marmier nicht erschöpfend durchführen und mich begnügen, noch zwei Versuchsgruppen bei höherer Temperatur zu erwähnen:

b	% HCl	% O_2	% N_2	Wiedergef. HCl in %	x	$p O_2^{1/4}$	$\frac{x}{2(1-x)}$	K_p	t° C
718	28,5	14,9	56,6	126 u. 113	0,70	0,56	1,17	2,1	510
722	26,6	15,3	58,1	73 u. 86	0,66	0,57	0,97	1,7	550

Die Konstanten K_p erscheinen hier auffallend hoch. Gibt doch unsere Formel für die Temperatur, bei der die Konstante gleich eins wird, gemäfs dem Ausdruck:

$$2{,}48 = \frac{6825}{T} - 0{,}925\ lnT + 0{,}000825\ T.$$

Den Wert (ca.) $T = 850$, also t (Celsiusgrade) $= 577^0$. Hier aber ist zu beachten, dafs der Katalysator jedenfalls oberhalb 470^0, nach Deacon schon von 428^0 an und nach Lunge und Marmier sogar spurenweise schon früher flüchtig ist. Infolgedessen wird oberhalb 500^0 C nicht wohl vermieden werden können, dafs der Katalysator in ein kälteres Gebiet des Reaktionsrohres nach dem Rohrausgang hin sich verbreitet und bewirkt, dafs die Gase nicht das der höheren Temperatur entsprechende ungünstige Gleichgewicht bewahren, sondern sich im Abkühlungsgebiet im Sinne vermehrter Chlorbildung umsetzen.

Die chemische Stärke von Chlor und Sauerstoff.

Wir schliefsen die Betrachtung mit einem Hinweis auf die chemische »Stärke« von Chlor und Sauerstoff. Wir haben eben gesehen, dafs die Gleichgewichtskonstante des Deaconprozesses gegen 577^0 C eins wird. Nun beruht der Deaconprozefs auf der Verteilung des Wasserstoffs zwischen Chlor und Sauerstoff, die um den Wasserstoff konkurrieren. Wir folgern daraus, dafs beide Oxydationsmittel bei 577^0 C gleich stark sind. Bei niederer Temperatur bemächtigt sich der Sauerstoff in überwiegendem Mafse des Wasserstoffs, bei höherer das Chlor. Danach hat Sauerstoff in der Kälte (unter 577^0 C) und Chlor in der Hitze (über 577^0 C) die stärkere Verwandtschaft zum Wasserstoff. Dies gilt natürlich nur unter vergleichbaren Bedingungen der Konzentration und die Frage ist: Was sind vergleichbare Konzentrationsverhältnisse? Es gibt einen analogen Fall, in dem die Beantwortung auf der Hand liegt, nämlich die Konkurrenz von Kohlenoxyd und Wasserstoff um den Sauerstoff:

$$\begin{array}{lll} 2H_2 & & \nearrow\ 2H_2O \\ & + O_2 & \\ 2CO & & \searrow\ 2CO_2 \end{array}$$

Diesen Fall erledigt das Wassergasgleichgewicht. Die Gleichgewichtskonstante desselben wird bei etwa 830^0 C eins. Oberhalb dieser Temperatur überwiegt die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoff, unterhalb jene zum Kohlenoxyd. Dabei sind die Verhältnisse vergleichbar, wenn Kohlenoxyd und Wasserstoff einerseits, Wasserdampf und Kohlensäure anderseits gleiche

Partialdrucke haben. Wir können daraus sofort schliefsen, dafs ein bestimmtes Gemenge von Wasserdampf und Wasserstoff oberhalb 830° C mit kleineren Mengen freien Sauerstoffs verträglich ist als ein gleiches Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, vorausgesetzt, dafs der Druck in beiden Fällen derselbe ist. Kohlensäure dissoziiert (oberhalb 830°) also stärker als Wasserdampf. Die numerischen Werte, die wir für Kohlensäure- und für Wasserdampfdissoziation gefunden haben, entsprechen diesem Sachverhalt. Beim Vergleich von Chlor mit Sauerstoff liegen die vergleichbaren Bedingungen nicht so einfach, weil das gasförmige Chlor zweiwertig, der gasförmige Sauerstoff aber vierwertig ist. Ein Mol Chlor verbindet sich nur mit 1 Mol Wasser-stoff, dagegen 1 Mol Sauerstoff mit 2 Molen Wasserstoff.

Wahl der vergleichbaren Bedingungen.

Nun beurteilen wir die »Stärke« chemisch unter Zugrundelegung äquivalenter Mengen. Wir vergleichen also

$$H_2 + O \rightleftarrows H_2O$$

mit

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2\,HCl.$$

Im Gleichgewichte ist im einen Fall

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = K_{p(H_2O)}$$

im anderen

$$\frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}} = K^2_{p(HCl)}$$

Wir müssen hier $K^2_{p\,(HCl)}$ setzen, da wir (S. 89) $K_{p\,(HCl)}$ auf ein Mol HCl bezogen haben. Das stärkere Oxydationsmittel wird den höheren Wert der Gleichgewichtskonstante haben. Nun benutzen wir van 't Hoffs Formel, um die »vergleichbaren« Zusammensetzungsverhältnisse zu finden

$$A = RTln\,K_p - RT\Sigma\nu' lnp'$$

für beide Fälle und finden

$$A = RTln\,K_{p\,(H_2O)} - RTln\,\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$$

und

$$A' = RTln\,K^2_{p\,(HCl)} - RTln\,\frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}.$$

Werden die Quotienten

$$ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \text{ und } ln \frac{p_{HCl}^2}{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}$$

gleich grofs eingerichtet, so tragen sie zu der Reaktionsenergie A und A' gleich viel bzw. gleich wenig bei, und der Unterschied von A und A' läfst direkt den Unterschied der chemischen Stärke erkennen.

Vergleich der Knallgas- und der Chlorknallgaskette unter vergleichbaren Bedingungen.

Wir können nun ebenso A wie A' mit Hilfe galvanischer Ketten bestimmen. Da in beiden Fällen die gleiche Anzahl von Äquivalenten sich umsetzt, so ist auch in beiden Fällen die Elektrizitätsmenge, die erzeugt wird, gleich. Die Reaktionsenergien A und A' verhalten sich mithin wie die elektromotorischen Kräfte der beiden Ketten. Für die eine haben wir die Messungen von Dolezalek, für die andere die von Bose, beide haben wir bereits kennen gelernt. Bose hat nur bei einem Werte des Wasserdampfdruckes beobachtet, den wir zu 0,031 Atm. setzen dürfen. Dolezalek hat hingegen bei verschiedenen Salzsäuredrucken gemessen, und wir werden nun leicht an der Hand der vorstehenden Überlegungen die vergleichbare Messung auswählen können. Da nämlich im vergleichbaren Falle sein soll

$$ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = ln \frac{p_{HCl}^2}{p_{Cl_2} \cdot p_{H_2}}$$

so mufs auch sein

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{ClH}^2} = \frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{Cl_2} \cdot p_{H_2}}$$

Wir dürfen bei Boses Messung ohne merklichen Fehler den Druck sowohl des Wasserstoffs wie des Sauerstoffs gleich 1 Atm. setzen. Danach ist auch $p_{O_2}^{1/2}$ gleich eins, und das Produkt $p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}$ ist ebenfalls eins. Bei Dolezalek trifft die entsprechende Annahme nicht ganz so genau zu, weil der hohe Chlorwasserstoffdruck seiner starken Salzsäuren den Partialdruck des Chlors und Wasserstoffs beim angewandten Gesamtdruck von 1 Atm. merklich hinabsetzt. Immerhin wollen wir zunächst annehmen, dafs auch in seinem Falle p_{Cl_2} und p_{H_2} einzeln und damit auch deren Produkt gleich eins war. Diese Überlegung lehrt, dafs wir

solche Messungen zu vergleichen haben, um die chemische Stärke zu beurteilen, bei denen

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{HCl}} = 1$$

oder

$$p_{H_2O}^{1/2} = p_{HCl}.$$

Beträgt nun aber bei Bose der Wasserdampfdruck 0,031 Atm., so müssen wir den Wert von Dolezalek benutzen, bei dem der Salzsäurepartialdruck $\sqrt{0{,}031}$, d. h. 0,176 Atm. war. Für diesen Wert aber findet Dolezalek nach den früher angeführten Zahlen rund 1 Volt EMK. seiner Kette, während Bose bei der Knallgaskette 1,14 Volt gefunden hat. Berücksichtigen wir den zuvor erwähnten Umstand, dafs die Partialdrucke von Chlor und Wasserstoff im Dolezalekschen Falle unter 1 Atm. lagen, so ergibt sich, dafs wir als Vergleichskette eine solche mit noch konzentrierterer Salzsäure und darnach noch kleinerer EMK. wählen müssen. Der Unterschied der Knallgaskette gegen die vergleichbare Chlorknallgaskette wird dadurch noch gröfser. Der kleine Unterschied von 5° zwischen den Temperaturen von Bose und Dolezalek ändert an den Kräften zu wenig um hier beachtet zu werden. Das Ergebnis steht, wie nicht anders zu erwarten, in vollem Einklange mit dem Resultat, das wir aus dem Deaconprozefs gefolgert haben. Chlor ist also in der Kälte zwar ein rascher wirkendes, aber ein schwächeres Oxydationsmittel.

Wir wollen nun noch zwei weitere technisch wesentliche Gasreaktionen betrachten, nämlich die Bildung von Schwefelsäure aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff und die Bildung von Ammoniak aus den Elementen.

Fall IV: Schwefelsäurekontaktverfahren.

Die Bildung des Schwefelsäureanhydrides

$$SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$$

besitzt als Grundlage des Kontaktverfahrens für Schwefelsäurefabrikation die allergröfste Bedeutung. Sie ist von verschiedenen Seiten studiert worden.

Ihre Wärmetönung beträgt nach Berthelots Angabe bei gewöhnlicher Temperatur 45 200 g-cal. Der Wert ist als Differenz aus der Bildungswärme der gasförmigen schwefligen Säure und der gasförmigen Schwefelsäure berechnet und im Hinblick auf die starke Verschiedenheit, die zwischen Berthelots und

Thomsens Werten für die Bildungswärme des Schwefeldioxydes besteht, nicht gar sicher. Er bezieht sich auf konstanten Druck.

Die mittlere spez. Wärme bei konstantem Druck ist von Regnault für Schwefeldioxyd kalorimetrisch zu 9,86 zwischen 10° und 200° C ermittelt worden. Die Bestimmung des Verhältnisses der spez. Wärmen bei konstantem Druck und Volumen durch Müller ist damit in befriedigendem Einklang, indem sie 1,256 ergeben hat. Die mittlere spez. Wärme des Sauerstoffs hat Regnault für das gleiche Intervall zu 6,96 ermittelt. Die Kenntnis der spez. Wärme von Schwefeltrioxyd fehlt uns, so daſs der Gang der Wärmetönung mit der Temperatur aus den spez. Wärmen nicht berechnet werden kann.

Die Formel der Reaktionsenergie.

Die Energie der Reaktion beziehen wir wieder auf die Bildung von ein Mol Schwefeltrioxyd. Für die Bildung dieser Menge ist die Wärmetönung bei gewöhnlicher Temperatur und konstantem Druck dann 22600 cal.

Die Formel der Reaktionsenergie lautet:

$$A = Q_0 - \sigma'_p\, T ln\, T - \sigma''\, T^2 - R\, T\, ln \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} + \text{konst. } T.$$

Für den Fall des Gleichgewichts wird A gleich Null und

$$\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}} \cdot \frac{1}{p_{O_2}^{1/2}} = K_p.$$

Hier ist der Quotient p_{SO_3}/p_{SO_2} unabhängig vom Druck, da die Maſseinheit aus Zähler und Nenner sich weghebt. Es kann also dafür auch das Verhältnis der Volumprozente oder der Konzentrationen gesetzt werden. Wir lassen deshalb weiterhin bei diesem Quotienten den Maſsfaktor weg.

Die praktische Ausführung des Prozesses strebt eine möglichst hohe Ausbeute an SO_3 an. Diese wird bei einer gegebenen Temperatur immer um so vollkommener werden können, je gröſser der Partialdruck des Sauerstoffs im Endgas ist, wie schon aus der Schreibweise

$$\frac{SO_3}{SO_2} = K_p \sqrt{p_{O_2}}$$

hervorgeht. Die Konstante K_p wird um so gröſser, je niedriger die Temperatur wird. Bei sehr hoher Temperatur ist die Schwefeltrioxydbildung stets durch die starke Dissoziation in schweflige Säure und Sauerstoff erfahrungsgemäſs erheblich eingeschränkt.

Bestimmungen der Gleichgewichtskonstante.

Zur Bestimmung von K_p können in erster Linie Daten benutzt werden, die Knietsch[1]) ermittelt hat. Sie sind gewonnen, in dem Gemenge von schwefliger Säure mit Sauerstoff und Stickstoff über Platin geführt wurden. Ihre Angabe ist nur in Form von Kurven erfolgt, und die Berechnung des Sauerstoffpartialdrucks mufs indirekt ähnlich wie bei den Versuchen über den Deaconprozefs erfolgen.

Sie ist von Brode[2]), Bodländer und Köppen[3]) und J. d'Ans[4]) ausgeführt worden. Ich folge den Daten des letzteren, die für unsere Zwecke nur darum eine kleine Modifikation erfordern, weil von J. d'Ans nicht die Gröfse $\frac{SO_3}{SO_2} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_{O_2}}}$, sondern $\frac{SO_2^2}{SO_3^2} p_{O_2}$ als Konstante betrachtet und berechnet ist. Wir nehmen deshalb die Wurzel aus dem reziproken Wert der J. d'Ansschen Zahlen. Beigefügt sind in derselben Berechnung die Ergebnisse von Dichtebestimmungen, die Bodländer und Köppen ausgeführt haben. Das sehr originelle Verfahren, das diese beiden Forscher anwandten, war ein manometrisches. Es wurden zwei gleiche, mit Einlagen von Platindrahtnetz ausgerüstete Quarzgefäfse benutzt, von denen das eine mit Luft, das andere mit Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Stickstoff beschickt war. Beide wurden auf Temperaturen in der Nähe von 600° C erhitzt und der Druck in ihnen dem einer Atmosphäre gleich gemacht. Danach wurde die Temperatur in beiden auf 413° C erniedrigt. Dadurch trat in dem ersten Quarzgefäfs eine kleinere Druckabnahme als im zweiten ein. Während im ersten die Zusammenziehung der Luft durch die Abkühlung allein bedingt war, trat im zweiten eine Vereinigung des Schwefeldioxydes mit dem Sauerstoff als Quelle der Kontraktion hinzu. Der Unter-

[1]) Berl. Ber. 34 (1901) 4069. Knietsch hat später einige weitere Bestimmungen mitgeteilt, bei denen Röstgase mit Zusätzen von Luft, Kohlensäure oder Wasserdampf über Platinasbest bei konstantem Druck und konstanter Temperatur geführt und das unverändert bleibende Schwefeldioxyd bestimmt wurde. (Bericht über den fünften internationalen Kongrefs für angewandte Chemie Bd. I. S. 617. Berlin 1904.)

[2]) Nur mitgeteilt in Lunge, Sodaindustrie. 3. Aufl. I, 917.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie (1903) 787.

[4]) Dissertation Darmstadt »Das wasserfreie Ferrosulfat und seine Zersetzung bei höheren Temperaturen«. Gedruckt Kiel 1905 bei Fiencke.

schied der Druckabnahmen gestattete also auf den Umfang der Trioxydbildung bei der Abkühlung von der Anfangstemperatur auf 413° C zu schliefsen. Da aber bei 413° C die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff praktisch quantitativ erfolgt, so war damit zugleich die Kenntnis des Spaltungsgrades in der Nähe von 600° C und die Lage des Gleichgewichtes bei dieser Temperatur gegeben. Die Benutzung wesentlich höherer Temperaturen verbot sich durch die Beobachtung, dafs bei stärkerer Erhitzung Sauerstoff von den Platineinlagen in den Quarzgefäfsen absorbiert wurde. Die Bestimmungen passen mit den Daten von Knietsch vortrefflich zusammen.

$t°$	$T°$	K_p		$R \ln K_p$
		Knietsch	Bodländer	
450	723	187,67	—	10,369
500	773	72,30	—	8,477
515	788	—	65,44	8,290
553	826	—	24,07	6,300
600	873	14,90	—	5,350
610	883	—	10,50	4,658
650	923	—	(4,45)	2,955
700	973	4,84	—	3,124
800	1073	1,81	—	1,172
900	1173	0,57	—	— 1,108

Es liegen weiterhin zwei Bestimmungen der Gleichgewichtskonstante K_p aus den Laboratorien der Farbwerke Höchst vor, welche, in unseren Einheiten ausgedrückt, ergeben

$t°$	$T°$	K_p
465	738	1175
515	788	536

Sie weichen, wie man sieht, sehr stark von denen unserer Tabelle ab. Sie sind nach eigener Angabe der Beobachter (Lunge, Sodaindustrie I, S. 950) nicht aus einwandfreien Versuchen abgeleitet und dürfen deshalb als minder sicher beiseite bleiben. In der zuvor gegebenen Tabelle fällt der kleine Wert, den Bodländer und Köppen für 650° C angeben, etwas aus der Reihe der übrigen. Bodländer und Köppen lassen indessen bei diesem Werte die Möglichkeit einer experimentellen Störung offen, deren Wirkung ihn zu klein hat ausfallen lassen.

Wärmetönung nach Bodländer und Köppen.

Bodländer und Köppen haben versucht, aus ihren eigenen und aus Knietsch' Beobachtungen die Wärmetönungen der Reaktion abzuleiten. Sie haben dazu die Konstanten um-

gerechnet, so dafs sie nicht die Werte K_p, sondern K_c darstellen [was im vorliegenden Falle durch eine einfache Multiplikation mit $\sqrt{0{,}0821 \cdot T}$ geschehen kann[1])] und danach mit der Formel van 't Hoffs (siehe S. 64).

$$R \ln K_c - R \ln K'_c = Q_v \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)$$

die Wärmetönung für konstantes Volumen ausgewertet. Aus ihren eigenen Zahlen finden Bodländer und Köppen für 550° C den Wert 25500 cal. Für konstanten Druck würde er danach 25910 cal betragen. Die Knietschschen Zahlen ergeben für die Wärmetönung bei konstantem Volumen (nach Bodländers und Köppens Rechnung) die ziemlich schwankenden Werte

t	550	650	750	850 °C.
Q_v	23280	19000	18620	27125 cal.

Bodensteins Untersuchung.

Privater Mitteilung von Herrn Professor Bodenstein in Leipzig verdanke ich die Kenntnis einer weiteren Reihe von Gleichgewichtsbestimmungen, die er soeben ausgeführt hat. Das Verfahren bestand in dem Überleiten eines Gemenges von Schwefeldioxyd, Luft und Stickstoff über Platinasbest, der in zwei Kammern aus Quarz erhitzt wurde. In der Vorkammer fand die Vereinigung fast bis zum Gleichgewicht statt, so dafs in der Hauptkammer keine störende Reaktionswärme auftrat. Die mit vieler Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen ergaben:

t^0	**528**	**579**	**627**	**680**	**727**	**789**	**832**	**897**
T^0	801	852	900	953	1000	1062	1105	1170
K_p	**31,3**	**13,8**	**5,54**	**3,24**	**1,86**	**0,956**	**0,627**	**0,358**
$R \ln K_p$	6,82	5,20	3,72	2,33	1,23	— 0,089	— 0,924	— 2,035

[1]) Man findet das folgendermafsen:

Es ist

$$K_p = \frac{SO_3}{SO_2} \frac{1}{\sqrt{p_{O_2}}}.$$

Weiter ist

$$p_{O_2} = 0{,}0821\, T c_{O_2},$$

wo p_{O_2} in Atm. und c_{O_2} in Molen pro Liter ausgedrückt ist. Schliefslich ist

$$K_c = \frac{SO_3}{SO_2} \frac{1}{\sqrt{c_{O_2}}} = \frac{SO_3}{SO_2} \frac{1}{\sqrt{\frac{p_{O_2}}{0{,}0821 \cdot T}}} = K_p \cdot \sqrt{0{,}0821 \cdot T}.$$

Die Wärmetönung mit der Formel van 't Hoffs von Intervall zu Intervall berechnet, zeigt viel gleichmäfsigere Werte als die entsprechende Berechnung der Knietschschen Daten. Die Zahlen liegen ziemlich dicht und ohne deutlichen Gang um $Q_v = 21700$ herum. Der Unterschied der spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe scheint danach, bezogen auf konstantes Volumen, gering. Doch sind Bodensteins Daten, obwohl sie jene von Knietsch und Bodländer und Köppen an Schärfe übertreffen dürften, schwerlich genau genug, um hinsichtlich der spez. Wärmen einen sicheren Schlufs zu begründen. Für praktische Zwecke läfst sich auf Grund dieser Bodensteinschen Bestimmungen mit einem genügenden Mafs von Annäherung der Ausdruck

$$R \ln K_p = \frac{21700}{T} - 20{,}4 \quad \ldots \ldots \ldots \quad 8)$$

empirisch ableiten, den wir weiterhin benutzen wollen.

Die Ausbeute.

Das technische Interesse haftet naturgemäfs hier wie beim Deacon-Prozefs an der »Ausbeute«, bezogen auf die angewandte Menge Schwefeldioxyd. Bezeichnen wir mit x diese Ausbeute, so ist

$$x = \frac{SO_3}{SO_2 + SO_3},$$

wo SO_3 und SO_2 die Volumbruchteile dieser Gase vom Endgas darstellen. Das in unseren Formeln auftretende Verhältnis SO_3/SO_2 ist dann bestimmt durch die Beziehungen:

$$x\,SO_2 + x\,SO_3 = SO_3$$
$$(1 - x)\,SO_3 = x\,SO_2$$
$$\frac{SO_3}{SO_2} = \frac{x}{1 - x}.$$

Wir können danach schreiben:

$$\frac{x}{1 - x} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_{O_2}}} = K_p$$

und mit Hilfe der Kenntnis von K_p die uns im ganzen interessierende Temperaturbereich durch die Gleichung (8) genügend genau vermittelt wird, die erreichbare Ausbeute berechnen. Dazu eignet sich am besten die Umformung

$$x = \frac{K_p \sqrt{p_{O_2}}}{1 + K_p \sqrt{p_{O_2}}}.$$

In Prozenten wird die theoretisch erreichbare Ausbeute durch $100\,x$ dargestellt. Man erkennt aus der Formel, dafs die Ausbeute in entscheidender Weise von der Gröfse K_p abhängt, die ihrerseits allein durch die Temperatur bestimmt wird. Nach der Gleichung (8), deren Benutzung bis 430° C hinab unbedenklich erscheint, geht K_p von 198 bei 430° auf 0,36 bei 900°. Der Temperatureinflufs ist also der allererheblichste. Hingegen ändert die Verdünnung der Gase die erreichbare Ausbeute im allgemeinen ziemlich wenig, weil der Partialdruck des Sauerstoffs im Endgas, der allein in Frage kommt, nicht als solcher, sondern nur mit seiner Wurzel einen Einflufs übt.[1])

Für praktische Schlüsse wird man wünschen, eine Formel zu benutzen, in der statt des Partialdruckes p_{O_2} des Sauerstoffs im Endgase der Sauerstoffgehalt und Schwefligsäuregehalt des Anfangsgases auftreten. Ein solcher Ausdruck ist leicht zu bilden.

Die Ausbeute als Funktion der Zusammensetzung des Röstgases.

Es sei

$$\begin{aligned} a &= \%\,SO_2 \text{ im Anfangsgas} \\ b &= \%\,O_2 \quad \text{» \quad »} \\ c &= \%\,N_2 \quad \text{» \quad »} \\ \hline a + b + c &= 100 \end{aligned}$$

Ferner sei x, wie zuvor, die Ausbeute, d. h. das Verhältnis des entstandenen Schwefeltrioxyds zu demjenigen, welches hätte entstehen können, dann ist klar, dafs von b Raumteilen Sauerstoff $0{,}5\,ax$ verbraucht werden und das Volumen auf $100 - 0{,}5\,ax$ abnimmt. Ist der Gesamtdruck dauernd gleich 1 Atm., so ist danach der Partialdruck des Sauerstoffs im Endgas

$$p_{O_2} = \frac{b - 0{,}5 \cdot a \cdot x}{100 - 0{,}5\,a \cdot x}$$

und wir erhalten

$$x = \frac{K_p}{K_p + \dfrac{1}{\sqrt{\dfrac{b - 0{,}5\,ax}{100 - 0{,}5\,ax}}}}.$$

[1]) Knietsch (Bericht über den V. Intern. Kongrefs, l. c.) hat den Einflufs der Verdünnung der Theorie gemäfs gefunden, wenn er Stickstoff oder Kohlensäure als Verdünnungsmittel verwandte. Zusatz von reichlichen Mengen Wasserdampf zum Gase lähmte hingegen die Reaktion.

Folgerungen aus der Ausbeuteformel.

Der Ausdruck ist nicht ganz bequem in der Behandlung, da er eine Gleichung dritten Grades für x darstellt. Es ist aber leicht, eine Reihe von Schlüssen aus ihm zu ziehen, wenn man erwägt, daſs die Ausbeute günstigsten Falles 1, d. h. der Umsatz bestenfalls quantitativ werden kann. Auf der andern Seite kann der Prozentgehalt des Sauerstoffs b im Anfangsgase höchstens bis 100 steigen. Der gröſstmögliche Wert der Wurzel ist also 1. Alle praktisch erreichbaren Werte liegen unter eins. Je kleiner der Wert $\sqrt{\frac{b-0{,}5\,ax}{100-0{,}5\cdot ax}}$, um so gröſser wird der Nenner des Verhältnisses, welches die Ausbeute darstellt. Je gröſser der Wert der Wurzel wird, um so mehr nähert sich der Nenner dem günstigsten Wert K_p+1. Je gröſser K_p ist, um so weniger ist daran gelegen, ob die Wurzel nicht nahezu eins, sondern etwa nur $^1/_2$ oder $^1/_4$ ausmacht. Auf alle Fälle wird die Wurzel dem günstigsten Werte 1 um so näher kommen, je gröſser b, d. h. der Prozentgehalt des Sauerstoffs im Anfangsgase ist. Haben wir nur eine Spur schwefliger Säure neben reinem Sauerstoff als Ausgangsmischung, so ist der Wert der Wurzel von 1 nicht merklich verschieden und x einfach gleich $\frac{K_p}{K_p+1}$. Liegt die Temperatur zwischen 450° und 500° C, wo die Gleichgewichtskonstante K_p rund 100 erreicht, so ist die Ausbeute an Schwefelsäure, die diese Spur liefert, $^{100}/_{101}$, also so gut wie theoretisch. Liegt die Temperatur nur 200° höher, wo die Konstante etwa 3 beträgt, so sinkt die Ausbeute selbst in diesem idealen Grenzfall auf $x = {}^3/_4$, also auf 75%. Denken wir die Spur schwefliger Säure nicht reinem Sauerstoff, sondern gewöhnlicher Luft beigemengt, so ist

$$\sqrt{\frac{b-0{,}5\,ax}{100-0{,}5\,ax}} = \sqrt{\frac{b}{100}} = \sqrt{0{,}209} = 0{,}457$$

und die Ausbeute wird jetzt

$$x = \frac{K_p}{K_p+2{,}2}.$$

Zwischen 450° und 500° wird die Ausbeute jetzt noch immer $^{100}/_{102{,}2}$, also fast den theoretischen Betrag erreichen. Aber zweihundert Grad höher wird die winzige Spur schwefliger Säure nur mehr zu $^{30}/_{52}$, d. h. zu 58% in Schwefeltrioxyd übergehen. Wie man sieht, macht der groſse Unterschied im Stickstoff bei der niedrigeren Temperatur recht wenig, bei der höheren recht Merkliches aus.

Ausbeutemaximum im praktischen Falle.

Um schliefslich eine Nutzanwendung auf ein technisches Röstgas zu machen, berechnen wir folgende kleine Tabelle:

Röstgas a % SO_2	Röstgas b % O_2	Röstgas c % N_2	Temperatur ° C	K_p nach Formel	Maxim. Ausbeute in %
7,0	10,4	82,6	434	181	99
7,0	10,4	82,6	550	20,4	85
7,0	10,4	82,6	645	5,14	60

Die praktischen Versuchsausbeuten können übrigens leicht gelegentlich über die Werte hinausgehen, welche man für höhere Temperatur berechnet, wenn die Gase im Abkühlungsgebiet noch Gelegenheit haben, Teile des Katalysators zu treffen und sich an demselben weiter zu vereinigen.

Clemens Winklers Anteil am Schwefeltrioxydprozefs.

Der Einfluſs, den die Zusammensetzung der Gasmischung übt, ist oft erörtert worden, weil Clemens Winkler, der um den Prozefs grofse Verdienste hat, anfänglich den Irrtum beging, für die günstigste Mischung ein Gemenge zu halten, das 2 Volumteile SO_2 auf 1 Volumenteil O_2 enthielt. Clemens Winkler berichtet über die ersten Stadien seines Verfahrens in Lunges Sodaindustrie. Aus dieser Beschreibung geht hervor, dafs die mangelhaften ersten Erfolge an dem unrichtigen Mengenverhältnis nicht gelegen waren. Wir erfahren aus dieser Beschreibung, dafs man vom Jahre 1879 ab auf der Muldener Hütte Röstgase von 7,0 bis 7,5 % SO_2 nach Clemens Winklers Vorschlag über Platinasbest führte und dabei 45 % Ausbeute an SO_3 erreichte, indem man den Schwefeldioxydgehalt auf 4 % herabbrachte. » . . . 1889 machte man die Wahrnehmung, dafs die Anhydridbildung schon bei einmaligem Durchgang des Gases durch die Kontaktsubstanz auf 85—90 % stieg, wenn man mit Gasen arbeitete, deren Sauerstoffgehalt jenen an schwefliger Säure wesentlich überstieg und so arbeitete man von da ab mit Gasen von nur 6 % SO_2 . . .« Wenn man 7,5 % SO_2 neben 3,75 % O_2 in den Gasen annimmt, so hätte man immerhin 85 % Ausbeute erreicht, wenn es gelungen wäre, die Kontakttemperatur auf 470° C hinabzubringen.[1]) Wir brauchen nur die Werte 7,5 für a, 3,75 für b und 0,45 für x in unsere Formel einzusetzen, um uns zu überzeugen, dafs der Wert der Konstante K_p rund 5,7 ist und mithin die Temperatur bei der Arbeit auf der Muldener Hütte

[1]) Mangel an Kontaktsubstanz oder zu grofse Gasgeschwindigkeit zu vermuten, besteht kein Grund.

nahe an 640° betragen haben muſs. Umgekehrt ergibt sich die Konstante K_p zu 82,4 und damit die Temperatur von rund 470° C (bzw. etwas tiefer), wenn bei denselben Annahmen über die Gaszusammensetzung 85% Ausbeute erreicht werden. Aber es ist überaus unwahrscheinlich, daſs die Röstgase so arm an Sauerstoff gewesen sein sollten, und wenn später eine Vermehrung des Luftgehaltes, die den Schwefligsäuregehalt auf 6% verminderte, die Ausbeute verdoppelte, so hat jedenfalls die Massenwirkung des Sauerstoffs einen sehr unwesentlichen Einfluſs an diesem Erfolg gehabt. Der wahre Grund ist vielmehr in dem Umstande zu suchen, daſs die Verdünnung der Gasmasse die Temperatur der Kontaktstelle niedriger werden lieſs und damit der Gleichgewichtskonstante K_p einen günstigeren Wert erteilte. Eine Stütze gewinnt diese Auffassung durch eine andere Angabe Clemens Winklers. Wenn die Gase, die mit 7,0 bis 7,5% SO_2 in den Kontaktraum traten, um ihn mit 4% SO_2 zu verlassen, danach von der Schwefelsäure befreit und erneut katalysiert wurden, so vereinigten sie sich nun soweit, daſs nur 0,2% SO_2 übrig blieben. Bei dieser zweiten Operation war also die Ausbeute $\frac{3,8}{4,0}$ d. i. 0,95 (95%). Welche verständige Erklärung kann man dafür geben, die auf Massenwirkungen beruht, und wie natürlich versteht sich das Ergebnis auf der anderen Seite, wenn man sich vorstellt, daſs bei der zweiten Operation die nunmehr viel ärmeren Gase den Kontaktkörper minder stark durch die freiwerdende Reaktionswärme erhitzten!

Es ist dies Beispiel vielleicht von Nutzen für die Einsicht, daſs bei Gasreaktionen die thermischen Gröſsen an Einfluſs die Massenwirkungen sehr oft weit übertreffen. Während aber die Massenwirkungen ihrer Einfachheit wegen die Beachtung und das Interesse besonders auf sich ziehen, bleiben die thermischen Einflüsse oft ungeklärt, da ihre thermodynamische Grundlage bisher weniger allgemein bekannt ist.

Andere Katalysatoren.

Es ist der groſse Vorteil des Platins als Kontaktstoff bei der Schwefeltrioxydbereitung, daſs es die Reaktion schon unter 500° stark genug beschleunigt, um die Erreichung des dort äuſserst günstig gelegenen Gleichgewichts bei erheblichen Gasgeschwindigkeiten zu erlauben. Alle anderen Katalysatoren wirken schlechter. Nichts ist leichter, als Katalysatoren für die SO_3-Bildung zu finden. Denn, wie allgemein bei den Gasgleichgewichten zu konstatieren ist, wirken bei genügend hoher Temperatur

schon indifferente rauhe Flächen auf den Vorgang beschleunigend. Knietsch hat diesen Einfluſs bei der Schwefeltrioxydbildung sehr hübsch dadurch illustriert, daſs er den Platinasbest durch Porzellanscherben ersetzte. Die Bildungsgeschwindigkeit des Schwefeltrioxydes ist dann bei relativ niedrigen Temperaturen sehr viel geringer. Das Gleichgewicht wird bei weitem nicht erreicht. Aber je höher die Temperatur wird, um so mehr nähert sich die Wirkung der Scherben der des Platins, der sie bei 850° C nicht mehr viel nachgibt. Aber in diesem Temperaturgebiet ist die Lage des Gleichgewichts so ungünstig ($K_p < 1$), daſs diese katalysierende Wirkung technisch ohne Belang ist. Nach einem bekannten physikalisch-chemischen Grundsatze, der von Ostwald zuerst ausgesprochen wurde, beschleunigt jeder Katalysator Reaktion und Gegenreaktion im gleichen Maſse, sofern er selbst chemisch unverändert bleibt. Die Beschleunigung des Zerfalls von Schwefeltrioxyd durch die Berührung mit Porzellanscherben hat Knietsch in der Tat ganz der Beschleunigung der Schwefelsäurebildung durch dasselbe Hilfsmittel analog gefunden. Beim Durchleiten von SO_3 durch ein glattes Porzellanrohr war hingegen bei 900° C unter gleichartigen Bedingungen der Zerfall — mangels der beschleunigenden Wirkung rauher Flächen — noch recht gering, so daſs zu schlieſsen ist, daſs in glatten Röhren bei 900° C auch noch sehr wenig Trioxyd, verglichen mit der theoretisch möglichen Menge, entsteht.

So leicht es aber ist, Katalysatoren überhaupt zu finden, so schwierig ist es, gut wirkende zu finden.

Eisenoxyd als Kontaktstoff.

Unter den Katalysatoren, welche das Platin ersetzen sollen, hat das Eisenoxyd — genauer die Pyritabbrände, die in der Schwefelsäurefabrikation abfallen — die gröſste Bedeutung. Nach den Kurven von Knietsch ist seine Kontaktwirkung freilich gegenüber der des Platins gering. Versuche von Lunge und Pollitt[1]) bestätigen Knietschs Ergebnis. Die hier eingreifenden Beziehungen der Gleichgewichtslage zur Zersetzungsspannung von Ferro- und Ferrisulfat hat J. d'Ans (l. c.) auf Veranlassung von Keppeler studiert. Lunge gibt in seinem Handbuch für die in der Praxis erreichten Ausbeuten mit Abbränden als Kontaktmasse den relativ sehr hohen Wert 60—66 %. Andere Angaben lassen die Ausbeuten geringer erscheinen. Ob beim Eisenkontaktprozeſs Gleichgewichte erreicht werden oder nicht, wird noch der Prüfung bedürfen.

[1]) Z. f. angew. Chemie 15 (1902) 1105.

Es bleibt uns übrig, der Ammoniakbildung aus den Elementen zu gedenken. Der Gegenstand ist nur von Haber und van Oordt näher untersucht worden (s. S. 242), die bei einer Temperatur, nämlich bei 1020° C die Gröfse

Fall V: Ammoniakbildung.

$$\frac{C_{NH_3}}{C_{N_2}^{1/2} \cdot C_{H_2}^{3/2}} = K_p = 0{,}373 \cdot 10^{-3}$$

bestimmten, indem sie Eisen oder Nickel als Katalysator verwandten.

Es besteht bei dieser Reaktion die besondere Schwierigkeit, dafs man mit dem besten bisher bekannten Katalysator, dem Eisen, eine leidlich rasche Gleichgewichtseinstellung erst gegen 1000° erreicht, wo das Ammoniak so gut wie vollständig gespalten ist. Denn der Konstante $0{,}373 \cdot 10^{-3}$ entspricht bei atmosphärischem Drucke bei einem Gase, das 75% Wasserstoff und 25% Stickstoff enthält, ein Ammoniakgehalt von nur 0,12‰.

Bedingungen der Ammoniakbildung aus den Elementen.

Wenn bei der Bildung des Schwefeltrioxydes alles darauf ankommt, eine tiefe Temperatur zu halten, bei der die Gleichgewichtskonstante K_p einen erheblichen Wert hat, so ist hier die Aufgabe, einen Katalysator zu finden, welcher die Gleichgewichtseinstellung bei niedriger Temperatur schon erlaubt. Der beste der bekannten Katalysatoren für die Ammoniakbildung, das Eisen, steht in seiner Wirkung hinter dem schlechtesten Katalysator für die Schwefeltrioxydbildung, den Porzellanscherben noch zurück. Welche Erfolge ein guter Katalysator verspricht, läfst sich wenigstens im ungefähren voraussehen. Stellen wir nämlich unsere Formel der Reaktionsenergie

$$A = Q_0 - \sigma'_p\, T \ln T - \sigma'' T^2 - R T \ln \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}} + \text{konst. } T$$

auf und überlegen wir, dafs sich die Bildung eines Moles Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur und bei konstantem Druck mit dem Freiwerden von 12000 cal. verknüpft, erwägen wir ferner, dafs nach Wüllner die wahre spez. Wärme des Ammoniaks pro Mol bei konstantem Druck und 0° C den Wert 8,54, bei 100° 9,07 und bei 200° 9,59 besitzt, während die mittlere spez. Wärme der permanenten Gase zwischen 0 und T bei konstantem Druck jedenfalls genügend genau gleich $6{,}64 + 0{,}0006\,T$ gesetzt werden kann, so können wir einen Näherungswert für σ'_p und σ'' und damit für Q_0 finden. Zu dem Ende betrachten wir die mittlere spez. Wärme zwischen 0 und 946 abs. gleich

der wahren bei 473° abs., d. i. bei 200° C, ebenso die mittlere zwischen 0 und 746° abs. gleich der wahren bei 373° abs., d. i. 100° C und erhalten

$$c_{p\,(NH_3)\,(0-946)} = 9{,}59$$
$$c_{p\,(NH_3)\,(0-746)} = 9{,}07.$$

Der Zuwachs beträgt 0,52 für 200°, also 0,0026 pro Grad. Nehmen wir mangels genauerer Daten an, dafs dieser Zuwachs im ganzen Intervall der Temperatur von Zimmertemperatur bis 1000° C gleich ist, so ergibt sich für die mittlere spez. Wärme des Ammoniaks

$$\begin{aligned} c_{p\,(NH_3)\,(0\text{ bis }T)} &= 7{,}1 + 0{,}0026\,T \\ 2\,c_{p\,(\text{perm. Gase})} &= 13{,}28 + 0{,}0012\,T \\ \hline \sigma_p' + \sigma''\,T &= 6{,}18 - 0{,}0014\,T. \end{aligned}$$

Daraus folgt sofort $Q_0 = 10329$ cal.

Führen wir dies in unsere Formel ein, indem wir diese zugleich zwecks Bestimmung des Gleichgewichtes ($A = 0$) in einfacher Art umformen, so folgt[1])

$$R\,ln\,K_p = \frac{10329}{T} - 14{,}21\,\log^{10} T + 0{,}0014\,T + 19{,}18.$$

Die Konstante 19,18 ergibt sich aus der bei 1020° C ausgeführten Bestimmung.

---

[1]) Baur, Zeitschr. anorg. Chemie 29 (1902) 305 und Ber. d. d. Chem. Ges. 34 (1901) 2395, hat elektrochemische Beobachtungen über Elektrolyse des Ammoniaks angestellt. Er schliefst aus seinen Beobachtungen, dafs sich Ammoniak bei 25° C mit einer Reaktionsenergie bildet, die 0,627 Volt entspricht. In kalorischem Mafs liefert dies für die freie Energie 37470 cal pro Mol. Dies mit unseren Erfahrungen und Rechnungen zu vereinigen, ist nicht möglich, da nach Baurs Beobachtung das Ammoniak dabei den Partialdruck von 0,39 Atm. besitzen soll, während Stickstoff und Wasserstoff atmosphärischen Druck oder genauer den Druck je einer Atmosphäre minus dem Ammoniakpartialdruck haben. Ich bin der Meinung, dafs aus den Baurschen Beobachtungen nicht hervorgeht, dafs dabei Ammoniak in umkehrbarer Art entstand oder zerlegt wurde und halte sie deshalb nicht für geeignet, über die Reaktionsenergie der Ammoniakbildung Auskunft zu geben. Angaben Berthelots über das Ammoniakgleich gewicht (Mécanique chimique II [1879] 375) sind gänzlich undeutlich und unverwendbar.

Mögliche Ausbeute an Ammoniak beim theoretischen Gemisch.

Berechnen wir mit Hilfe dieses Ausdruckes die Zusammensetzung solcher Gemenge aus Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak, die bei einer Atm. Druck im Gleichgewichte sind, indem wir, um irgend eine Annahme zu machen, das stöchiometrische Verhältnis für Stickstoff und Wasserstoff ($N_2 : H_2 = 1 : 3$) zugrunde legen, so finden wir:

Temperatur in ° C	Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung		
	Vol.-% H_2	Vol.-% N_2	Vol.-% NH_3
27	1,12	0,37	98,51
327	68,46	22,82	8,72
627	74,84	24,95	0,21
927	75	25	0,024
1020	75	25	0,012

Man erkennt aus dieser Tabelle leicht, dafs man das Ammoniak, wie das Schwefeltrioxyd bei niedriger Temperatur mit guter Ausbeute erhalten könnte, wenn man nur einen Katalysator besäfse, der auf das Stickstoffgemenge so gut wirkte, wie Platin auf Schwefeldioxyd und Sauerstoff.

Einfluſs von Stickstoffüberschufs auf die Ausbeute.

Die erreichbare Ausbeute an Ammoniak bzw. auf Stickstoff ist hier mit Hilfe der Partialdrucke im Endgas dargestellt durch

$$x = \frac{p_{NH_3}}{0{,}5\, p_{N_2} + p_{NH_3}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{x}{1-x} = \frac{p_{NH_3}}{0{,}5\, p_{N_2}}.$$

Ebenso ist die Ausbeute an Ammoniak bzw. auf Wasserstoff

$$y = \frac{p_{NH_3}}{1{,}5\, p_{H_2} + p_{NH_3}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{y}{1-y} = \frac{p_{NH_3}}{1{,}5\, p_{H_2}}.$$

Die Gleichgewichtsbeziehung läfst sich schreiben

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}} = \frac{p_{NH_3}}{0{,}5\, p_{N_2}} \cdot \frac{0{,}5\, p_{N_2}^{1/2}}{p_{H_2}^{3/2}} \quad \text{oder} \quad \frac{p_{NH_3}}{1{,}5\, p_{H_2}} \cdot \frac{1{,}5}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}}.$$

Führen wir darin die Ausdrücke für die Ausbeute ein, so erhalten wir

$$K_p = \frac{x}{1-x} \cdot \sqrt{\frac{0{,}707\, p_{N_2}}{p_{H_2}^{\,3}}} = \frac{1{,}5\, y}{1-y} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_{N_2} \cdot p_{H_2}}}.$$

Die Ausdrücke sind ein wenig kompliziert, lassen aber folgendes alsbald erkennen: Ist uns daran gelegen, Stickstoff recht weitgehend in Ammoniak zu verwandeln, so müssen wir einen schwach stickstoffhaltigen Wasserstoff anwenden. Haber und van Oordt haben dies ausgeführt, indem sie sich eines Gemenges von Man-

gannitrür und Mangan als Katalysator bedienten. Die abziehenden Gase besafsen 0,996 Atm. Partialdruck des Wasserstoffs und 0,004 Atm. Partialdruck des Stickstoffs, stellten also mehr als 99,5 prozentigen Wasserstoff dar. Die Temperatur betrug 554° C (827° abs.). Unsere Formel liefert für diese Temperatur die Konstante K_p gleich 0,01287. Die Wurzel $\sqrt{\frac{0{,}707 \cdot p_{N_2}}{p_{H_2}^3}}$ nimmt mit Einsetzung der angegebenen Beträge für $p^3_{H_2}$ und p_{N_2} den Wert 0,0535 an. Somit folgt für die erreichbare Ausbeute

$$\frac{0{,}01287}{0{,}0535} = \frac{x}{1-x}, \qquad x = 0{,}194.$$

Es hätte also 19,4 % oder rund $^1/_5$ vom Stickstoff in Gestalt von Ammoniak im Endgase zugegen sein können, d. h. da der Stickstoff 0,4 Volumprozente ausmachte, 0,08 % NH_3. Tatsächlich waren 0,037 % vorhanden. Das Gleichgewicht war also nicht erreicht, aber es war immerhin eine »Ammoniakausbeute« von rund 9 % bzw. auf den Stickstoff erreicht worden. Die Ausnutzung des Wasserstoffs war dabei natürlich die denkbar schlechteste. Aber man könnte, wenn man je in solcher Art Ammoniak machen wollte, so verfahren, wie man auf der Muldener Hütte bei der Schwefeltrioxydbereitung verfuhr, indem man das Ammoniak durch Absorption entfernte und nun von neuem katalysierte, nachdem man ein wenig Stickstoff zugesetzt hätte. So würde man den Wasserstoff nicht verlieren. Der umgekehrte Versuch direkt eine möglichst hohe Ammoniakausbeute bezogen auf den Wasserstoff, zu erhalten, hat immer schlechtere Chancen. Versuchen wir dies etwa dadurch zu erreichen, dafs wir einen nur schwach wasserstoffhaltigen Stickstoff verwenden, so versagt die Ammoniakbildung, wie eine einfache Überlegung lehrt und der Versuch (Haber und van Oordt l. c.) bestätigt hat. Beachten wir nämlich, dafs bei kleinen Ammoniakgehalten die Summe der Partialdrucke p_{N_2} und p_{H_2} so gut wie ganz dem Gesamtdruck (von 1 Atm.) gleichkommt, so können wir näherungsweise setzen

Einfluſs von Wasserstoffüberschufs auf die Ausbeute.

$$p^2_{NH_3} = K^2_p \cdot p_{N_2} \cdot p^3_{H_2} = K^2_p\, p^3_{H_2}\,(1 - p_{H_2}) = K^2_p\,(p^3_{H_2} - p^4_{H_2})$$

oder

$$p_{NH_3} = K_p \sqrt{p^3_{H_2} - p^4_{H_2}}.$$

Besitzt nun der Partialdruck des Wasserstoffs einmal den Wert von 0,99 und das andere Mal den Wert von 0,01 Atm., d. h.

benutzen wir einmal fast reinen Wasserstoff und das andere Mal fast reinen Stickstoff, so erhalten wir Ammoniakmengen I und II, die sich verhalten

$$\frac{p_{NH_3\,I}}{p_{NH_3\,II}} = \sqrt{\frac{0{,}99^3 - 0{,}99^4}{0{,}01^3 - 0{,}01^4}} = \backsim 100.$$

Bei der Verwendung nahezu reinen Stickstoffs sinkt also der Gehalt des Endgases an Ammoniak auf einen Betrag, der zirka 100 mal kleiner ist, als wenn wir fast reinen Wasserstoff verwenden und der darum der Beobachtung entgeht.

Wollen wir anderseits die Bedingungen so wählen, dafs die Ammoniakausbeute y aus dem Wasserstoff ein Maximum wird, so müssen wir uns der leicht erhältlichen Umformung

$$y = \frac{0{,}67\, K_p \sqrt{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}}}{1 + 0{,}67 \sqrt{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}}}$$

bedienen, wo die Partialdrucke sich, wie üblich, auf das abziehende Gas beziehen. Man erkennt, dafs dieser Ausdruck einen Maximalwert für y erreicht, wenn das Produkt $p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}$ ein Maximum wird. Dies aber ist der Fall, wenn das abziehende Gas ebensoviel Stickstoff wie Wasserstoff enthält.

Bemerkung über die thermodynamisch unbestimmte Konstante.

Indem wir schliefslich noch einmal zu unserer Gleichung für die Reaktionsenergie der Ammoniakbildung zurückkehren, bemerken wir, dafs das Schlufsglied mit dem Werte 19,18 T überraschend grofs ist. Es spricht das dafür, dafs unsere Annahme über die spez. Wärmen unvollkommen ist und wir können vermuten, dafs eine genauere Kenntnis der spez. Wärme des Ammoniaks den Ausdruck so ändern wird, dafs die Konstante kleiner ausfällt. Die Zahlen über die Lage des Gleichgewichts werden sich dann etwas ändern, doch wird diese Änderung kaum eine wesentliche Wandlung des Bildes ergeben, das wir uns danach von der Ammoniakbildung machen können.

Reaktionsträgheit des Stickstoffs und technische Möglichkeiten der Ammoniakgewinnung.

Die Ammoniakdarstellung aus den Elementen erinnert durch die eigentümliche Reaktionsträgheit, die der Stickstoff dabei zeigt, an die Verhältnisse, die wir bei der Stickoxydbildung besprochen haben. Dort fanden wir den Zerfall des Stickoxydes in die Elemente bei hoher Weifsglut noch langsam im Verlaufe. Diese eigentümliche Stickstoffträgheit wird einer technischen Ammoniakdarstellung aus den Elementen besonders darum immer wirtschaftliche Schwierigkeiten bereiten, weil die Natur uns ungeheure Massen organisch

gebundenen und leicht in Ammoniak überführbaren Stickstoffs in der Kohle zu Gebote stellt. Die Verwandlung des elementaren Stickstoffs in Ammoniak und in Salpetersäure bewirkt die Natur auf ihren langsamen Wegen mit gleicher Leichtigkeit und in gleich ungemeinem Umfang. Während sie uns aber die Nitrate nur an einer Stelle der Erde in abbauwürdiger Masse aufgehäuft hat und die Erschöpfung dieses Lagers bevorsteht, hat sie für unseren Bedarf an in Ammoniak leicht verwandelbaren gebundenen Stickstoff weit reicher und vielfältiger gesorgt.

Z f angew Ch 1914 { I p 473 / III p 737.

Bildungswärme { 300 °C 12276 200 °C 11869 Berekend / 659 °C 12900 - 13300 Cal

$10950 + 4{,}85t - 0{,}00093t^2 - 1{,}7 \cdot 10^{-6} t^3 =$ Gemidd 13100 Cal / Berekend 13200 Cal

$$K = \log \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}} = \frac{9591}{4.571\,T} - \frac{4.98}{1{,}985} \log T - \frac{0{,}00046\,T}{4.571} + \frac{0.85 \cdot 10^{-6}}{4.571} T^2 + 2.6$$

Wärme SW. $8.62 + 0{,}0035t + 5{,}1 \cdot 10^{-6} t$

[illegible] Tabel

t	T	[illegible]	[illegible]	% NH_3 in het evenwicht		
				30 atm	100 atm	200 atm
200	4[illegible]	[illegible]	[illegible]	61.6	80.6	85.8
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	52.1	62.8
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	35,1	36.3
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	17.6
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4 47	8,25
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2 14	4.11

VI. Vorlesung.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme der Gase.

Es gibt direkte und indirekte Wege, um die spez. Wärme der Gase zu bestimmen. Von den direkten Wegen sind nur diejenigen mit gröfserem Erfolge begangen worden, welche die spez. Wärme bei konstantem Druck liefern.

Unter den indirekten Wegen sind vornehmlich zwei wichtig, deren Ergebnisse wir in den früheren Vorlesungen schon mehrfach benutzt haben. Der eine besteht in der Messung von Explosionsdrucken, aus denen mit Hilfe der Reaktionswärme auf die mittleren spez. Wärmen bei konstantem Volumen zwischen Zimmertemperatur und Explosionstemperatur geschlossen wird; der andere läuft auf Ermittelung des Verhältnisses der wahren spez. Wärme bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen hinaus.

Erste Bestimmungen der spez. Wärme.

Die Untersuchungen der spez. Wärme von Gasen beginnen mit den Beobachtungen von Crawford[1]), der den Unterschied in der Wärmeabgabe eines evakuierten und eines gasgefüllten Metallbehälters zu bestimmen suchte, wenn er beide nach Erhitzung auf eine bestimmte Temperatur in ein Wasserkalorimeter brachte. Die spez. Wärme des Gases ist in diesem Falle gegenüber der des Gefäfses viel zu klein, als dafs man brauchbare Werte erhalten könnte, ohne ein Kalorimeter von ungewöhnlicher Feinheit zu besitzen. Ein solches Werkzeug ist erst viel später von Joly[2]) und Bunsen[3]) in Gestalt des Dampfkalorimeters ge-

[1]) Gehlers Physikal. Wörterbuch II. Aufl. 10, 1. Abt.

[2]) Joly, Proc. Royal Soc. 41, (1886) 352.

[3]) Bunsen, Wied. Ann. 31, (1887) 1.

schaffen worden. Mit Crawfords Hilfsmitteln war eine auch nur annähernd richtige Bestimmung nicht zu erreichen; so fand er die spez. Wärme der Luft achtmal zu grofs.

Versuche von Lavoisier und Laplace.

Die Anwendung gröfserer Gasmengen mufste die Genauigkeit der Bestimmung erhöhen, aber sie nötigte zugleich zu einem Wechsel des Bestimmungsprinzips. Denn gröfsere Gasmassen konnte man bei gewöhnlichem Drucke nicht mehr in geschlossenen Behältern in das Kalorimeter bringen. Indem man die Wärme bestimmte, die ein Gas an das Kalorimeter abgab, wenn es mit höherer Temperatur eintrat, hindurchströmte und mit niederer Temperatur abging, gewann man die spez. Wärme nicht mehr bei konstantem Volumen, sondern bei konstantem Druck. Lavoisier und Laplace[1]), die das Verfahren zuerst anwandten, indem sie sich eines Eiskalorimeters bedienten, erzielten alsbald bessere Werte als Crawford. Doch blieben ihre Ergebnisse auch noch wesentlich von der Wahrheit entfernt.

Wenn man die Abkühlung eines heifsen Gasstromes in einer Metallschlange vornimmt, die sich in einem Kalorimeter befindet, so kann man leicht ziemlich erhebliche und gut mefsbare Wärmeänderungen des Kalorimeters erreichen, indem man grofse Gasmassen hindurchsendet. Es sind aber sichtlich mehrere Quellen einer Unsicherheit vorhanden. Man mufs das Gas notwendig aus einem Heizraume durch ein Rohr bis an den Eingang der Kalorimeterschlange bringen. Die Temperatur im Heizraum kann man leicht bestimmen, die Temperaturänderung des Gases aber vom Austritt aus dem Heizraum bis zum Eintritt in die Kalorimeterschlange ist wesentlich schwerer festzustellen. Es genügt nicht, ein Thermometer am Eintritt des Gases in die Kalorimeterschlange anzubringen. Denn wenn die Temperatur des Gasstromes dort nicht mit der des einschliefsenden Rohres übereinstimmt, so wird die Anzeige des Thermometers ebensowohl durch die Wärmestrahlung von den Rohrwänden wie durch die Gastemperatur bestimmt und man erhält einen unrichtigen Wert für die Gastemperatur. Wenn man das Erhitzungsgefäfs bis unmittelbar an den Eintritt der Kalorimeterschlange reichen läfst, so kann man bewirken, dafs das Gas mit der Temperatur des Erhitzungsgefäfses in das Kalorimeter tritt. Aber in diesem Falle findet

[1]) Man sehe über diese und andere ältere Versuche Régnaults historische Darstellung in Memoires de l'Institut de France 26 (1862) 1 bis 40.

an der Verbindungsstelle der beiden Apparate ein starker Wärmefluſs vom Erhitzungsgefäſs zum Kalorimeter statt, der die kalorimetrischen Resultate leicht störend beeinfluſst. Erst Regnault hat diese Schwierigkeiten überwunden.

Es war naheliegend, daſs man zunächst nach einem einfacheren Wege sich umsah. Gay-Lussac glaubte die spez. Wärme der Gase, wenn auch nicht ihrem absoluten Betrage nach, so doch relativ zur Luft, durch rein thermometrische Vergleiche finden zu können, ohne Wärmeänderungen eines Kalorimeters zu benutzen. Die erste Methode, die er anwandte, haben wir bereits als den »Überströmungsversuch« kennen gelernt. Ein luftgefüllter Behälter, der ein Thermometer einschloſs, wurde mit einem gleichartigen und gleichgroſsen zweiten Behälter verbunden, der evakuiert war und ein zweites Thermometer enthielt. Beim Überströmen des Gases sank die Temperatur im ersten Behälter um ebensoviel, als sie im zweiten stieg. Dasselbe wurde beobachtet, wenn statt der Luft andere Gase benutzt wurden. Die Gröſse der beiden entgegengesetzt gleichen Änderungen im Thermometerstande aber war von Gas zu Gas verschieden, und zwar um so erheblicher, je dichtere Gase verwendet wurden. Gay-Lussac versuchte zunächst, daraus auf die spez. Wärme der Gase Schlüsse zu ziehen, überzeugte sich aber bald, daſs das verschiedene Verhalten der Gase von dem Unterschiede der Geschwindigkeiten abhing, mit der sie ihre Temperaturänderung auf das Thermometer übertrugen. Diese Geschwindigkeit aber ist eine Funktion des Wärmeleitungsvermögens. Er änderte deshalb das Verfahren, indem er zu einer Arbeitsweise überging, die mit der üblichen Mischungsmethode im Prinzip übereinstimmt. Bekanntlich findet man die spez. Wärme eines festen, unlöslichen Stoffes nach der Mischungsmethode, indem man ein bekanntes Gewicht desselben auf t^0 erhitzt und in ein bekanntes Quantum Wasser von t'^0 einfallen läſst. Die Beobachtung der Ausgleichstemperatur t_m genügt, um die spez. Wärme des untersuchten Stoffes, bezogen auf Wasser, zu berechnen. Gay-Lussac verwendete an Stelle des Wassers einen Luftstrom von bekannter Temperatur und Geschwindigkeit, mit dem er einen Gasstrom von anderer Temperatur und ebenfalls bekannter Geschwindigkeit sich mischen lieſs. Die Ausgleichstemperatur muſste auch in diesem Falle die spez. Wärme des Gases, bezogen auf Luft, berechnen lassen. Die Methode ist, wie Regnault betont, grundsätzlich einwandfrei, birgt aber doch Schwierigkeiten in

Gay-Lussacs Versuche.

der praktischen Ausführung, die Gay-Lussac nicht zu überwinden vermochte.

Apjohn und Suermann Versuche.

Apjohn[1]) und Suermann[2]) haben, wie wir hier einfügen wollen, den Gedanken der Messung spez. Wärmen von Gasen ohne kalorimetrische Beobachtungen in anderer Form, aber mit demselben unbefriedigenden Erfolg wieder aufgenommen. Ihre Absicht ging dahin, dem Gase durch einen Kunstgriff eine genau bekannte Wärmemenge zu entziehen und die Temperaturerniedrigung zu bestimmen. Zur Wärmeentziehung bedienten sie sich des Vorganges der Wasserverdunstung. Sie liefsen in einem trockenen Gasstrom Wasser verdampfen und beobachteten die von der Verdunstungskälte bewirkte Abkühlung.

Versuche von Delaroche und Bérard.

Die ersten wirklichen Erfolge erreichten Delaroche und Bérard[3]), indem sie zur Benutzung des Kalorimeters zurückkehrten. Sie liefsen das Versuchsgas aus einer Tierblase durch ein Rohr gehen, das von einem Dampfmantel umgeben war. An das Rohr schlofs sich ein Wasserkalorimeter, in welchem sich das Gas beim Durchgang durch eine Schlange abkühlte. Das abgekühlte Gas wurde in einer zweiten Tierblase gesammelt. Umstellung zweier Hähne genügte, um das Gas aus dem zweiten Reservoir durch die Heizschlange und das Kalorimeter wieder in das erste zurücktreten zu lassen. Auf diese Weise liefs sich der Versuch mit einer beschränkten Gasmenge beliebig oft wiederholen und dem Kalorimeter eine gut mefsbare Wärmemenge zuführen. Es wurde einerseits die spez. Wärme einer Reihe von Gasen, bezogen auf Luft, anderseits die spez. Wärme der Luft ihrem absoluten Betrage nach bestimmt, wobei mehrere Verfahren angewandt wurden, um die Unsicherheit zu beseitigen, die die Wärmeabgabe des Kalorimeters an die umgebende Luft und die Wärmezufuhr durch das Gaszuleitungsrohr zum Kalorimeter mit sich brachte. Die Ergebnisse ihrer Bestimmung kamen der Wahrheit ungleich näher als die aller früheren Beobachter.[4])

Versuche von Delarive und Marcet.

Delarive und Marcet[5]) haben später mit geringerem Erfolge eine Umkehrung der Methode von Delaroche und

[1]) Philos. Mag. 13 (1838) 261 u. 339.

[2]) Pogg. Ann. 41 (1837) 474.

[3]) Annales de Chimie par Guyton de Morveau etc. 85, (1813) 72.

[4]) Versuche von Haycraft mit einer im Prinzip noch vollkommneren Einrichtung haben kein brauchbares Ergebnis geliefert (Gilberts Ann. 76 (1824) 289).

[5]) Ann. Chim. Phys. 75 (1840) 113.

Bérard versucht, indem sie einen Gasstrom in einem Rohr durch ein Kalorimeter bliesen, welches gegen äufsere Wärmezu- und -abfuhr besonders geschützt war. Die Temperatur der Kalorimeterflüssigkeit war höher als die des zugeführten Gases und erfuhr beim Durchgang des Gases eine Erniedrigung, welche im Prinzip die Bestimmung der spez. Wärme des Gases, bezogen auf Luft, erlaubte.

Einen vollständigen Erfolg erreichte erst Regnault, der mit ungemeiner Sorgfalt die Anordnung von Delaroche und Bérard fortbildete. Seine Versuchsanordnung ist in Fig. 5 abgebildet. Regnaults Versuche.

Das Gas wird einem Kupferbehälter V von 35 l Inhalt entnommen, in den es mit Hilfe einer Kompressionspumpe zuvor durch das Rohr g, b, a eingepreſst ist. Der Kupferbehälter ruht in einem Wasserbade $ABCD$, dessen Temperatur durch ein Thermometer T gemessen wird, während der Rührer mnq es in Bewegung erhält. Der Druck im Kupfergefäfs wird durch ein an ef angeschlossenes Manometer bestimmt. Durch den hohlen Zapfen k, der unten hermetisch verschlossen ist, kann man den Kupferbehälter mit der Atmosphäre in Verbindung setzen.

Beim Versuch tritt das in V abgesperrte Gas, dessen Druck und Temperatur aus der Angabe des an f angeschlossenen Manometers und des Thermometers T bekannt ist, durch $dhiR$ und ein feines Reduzierventil U in die Leitung $oxtya$, welche zur Heizschlange führt; bei t ist ein kapillares Glasrohr eingekittet. Die Schraube des Reduzierventils U hat eine Teilung, und das Lineal vw erlaubt, eine bestimmte Anfangsstellung desselben immer wiederzufinden. Während des Versuchs reguliert man das Reduzierventil von Hand so, dafs das Manometer MM' dauernd die gleiche Druckdifferenz $\alpha\,\beta$ aufweist. Das Gas tritt dann zur Kapillare t stets mit demselben Druck und geht durch sie und die anschliefsende Apparatur mit konstanter Geschwindigkeit, wenn der äufsere Luftdruck derselbe bleibt.

Der Gasstrom passiert dann eine 8 mm weite und 10 m lange Messingschlange. Diese Schlange liegt in dem Kasten $ABCD$ der von unten durch einen Brenner geheizt wird. Der Kasten ruht seinerseits in einem gröfseren Blechkasten G, L, L'', K, der den Zutritt der äufseren Luft abhält und die Konstanz der Temperatur vermehrt. Der Kasten $ABCD$ wird mit Öl gefüllt, das durch einen Rührer bewegt wird. Die Temperatur wird durch das Thermometer T gemessen.

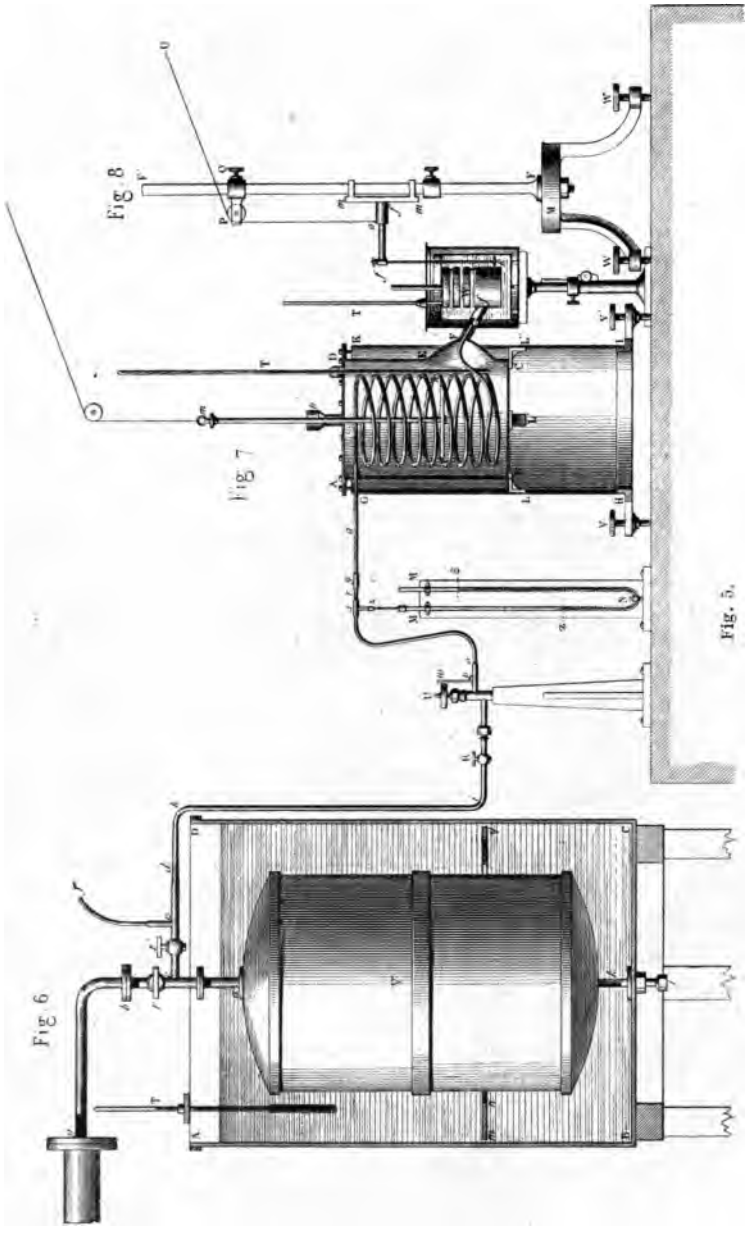
Fig. 8
Fig. 7
Fig. 6
Fig. 5.

Der besondere Kunstgriff Regnaults besteht in der Konstruktion der Übergangsstelle zwischen Heizapparat und Kalorimeter. Das Bad $ABCD$ ist ausgebaucht und die Heizschlange ragt 1 cm darüber hinaus. Sie ist mit einem Korken in ein dünnwandiges kurzes Glasrohr eingesetzt, das in dem Kalorimetergefäfs f endet.

Das Kalorimeter ist eine Messingbüchse, auf der drei flache Messingdosen *(W)* sitzen. In jeder Dose befindet sich eine Metallspirale, welche den Gasweg in der Dose verlängert. Das Kalorimetergefäfs ruht auf Korkschneiden in einem Schutzmantel. Die Temperatur des Kalorimeterwassers wird mit einem Thermometer gemessen, das $^1/_{20}{}^0$ abzulesen und $^1/_{200}{}^0$ zu schätzen gestattet. Ein auf und nieder gehender Rührer mischt das Wasser des Kalorimeters dauernd durch.

Nachdem das Gas die letzte Dose des Kalorimeters passiert hat, tritt es in die Atmosphäre. Der Gasweg im Kalorimeter hat solchen Querschnitt, dafs eine merkliche Druckänderung und Expansion des Gases, welche eine Quelle der Arbeitsleistung gegen die Atmosphäre und mithin des Wärmeverbrauchs abgeben würde, nicht stattfindet.[1])

Regnaults Hilfsbestimmungen.

Die Benutzung dieser Versuchsanordnung erforderte, um zu brauchbaren Werten zu führen, sehr liebevolle und genaue Hilfsbestimmungen. Zunächst mufste mit grofser Sorgfalt ermittelt werden, welche Gasmasse das kupferne Reservoir hergab, wenn sein Druck sich von einem Anfangswert p_a auf einen Endwert p_e während des Versuchs änderte.

Andere Hilfsversuche dienten der Ermittelung zweckmäfsiger Gasgeschwindigkeiten. Bei sehr kleiner Gasgeschwindigkeit fand das Gas Zeit, zwischen dem Austritt aus der Heizschlange und dem Eintritt in das Kalorimeter eine merkliche Wärmemenge abzugeben. Bei sehr grofser Geschwindigkeit reichte die Zeit, die es im Kalorimeter verweilte, nicht aus, um es bis auf die Temperatur des Kalorimeterwassers abzukühlen. Schliefslich war es erforderlich, die Wärmeänderungen des Kalorimeters durch äufsere Störungen vor und nach jeder Messung sorgfältig zu ermitteln.

---

[1]) Leduc, Comp. Rend., 126 (1896) 1860 macht darauf aufmerksam, dafs Regnaults bezügliche Darlegungen (l. c. Seite 106) nicht unbedingt beweisend sind, und findet durch Beachtung einer von Regnault als Null betrachteten Abweichung, dafs die spez. Wärme der Luft um $^1/_{160}$ ihres Wertes von Regnault zu klein berechnet worden ist.

Regnaults Versuchsweise bei ätzenden Gasen und bei Dämpfen.

Für die Bestimmung der spez. Wärme des Chlors und anderer mit Messing unverträglicher Gase konstruierte Regnault Heizschlange und Kalorimeter aus Platin. Das Gas wurde in diesem Falle aus dem Kalorimeter in Absorptionsapparate geleitet und seine Masse aus deren Gewichtszunahme berechnet.

Bei der Bestimmung der spez. Wärme leicht kondensierbarer Dämpfe benutzte Regnault ein Vorgehen, das wir beim Wasserdampf bereits in der IV. Vorlesung besprochen haben.

Die Ergebnisse Regnaults finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Regnaults spez. Wärmen bei konstantem Druck.[1])

Gasart	Formel	spez. Wärme pro g	Molekulargewicht	spez. Wärme pro Mol	Temperaturgebiet[2]) ° C (Z. T. = Zimmertemperatur)	Zahl der Atome im Molekül
Luft	—	[0,2375][3])	—	—	−30 bis +200	
Stickstoff	N_2	0,2438[4])	28,08	6,846	Z. T. » 200	
Sauerstoff . . .	O_2	0,2175	32,00	6,960	Z. T. » 200	
Wasserstoff . . .	H_2	3,4090	2,016	6,873	Z. T. » 200	
Kohlenoxyd . . .	CO	0,2450	28,00	6,860	Z. T. » 190	2
Stickoxyd . . .	NO	0,2317	30,04	6,960	Z. T. » 170	
Chlor	Cl_2	0,1210	70,9	8,579	Z. T. » 200	
Chlorwasserstoff .	HCl	0,1852	36,458	6,752	Z. T. » 200	
Brom	Br_2	0,0555	159,92	8,876	83 » 228	
Kohlensäure . .	CO_2	0,1843 0,2025 0,2169	44,00	8,109 8,910 9,544	−30 » +10 10 » 100 100 » 200	
Stickoxydul . . .	N_2O	0,2262	44,08	9,970	Z. T. » 180	3
Schwefeldioxyd .	SO_2	0,1544	64,06	9,891	Z. T. » 200	
Schwefelwasserstoff	SH_2	0,2432	34,086	8,290	Z. T. » 210	
Wasser	H_2O	0,4805	18,016	8,657	125 » 215	
Schwefelkohlenstoff	CS_2	0,157	76,12	11,95	70 » 194	
Ammoniak . . .	NH_3	0,5084	17,064	8,675	Z. T. » 218	
Phosphortrichlorid	PCl_3	0,1347	137,35	18,50	111 » 246	4
Arsentrichlorid . .	$AsCl_3$	0,1122	181,35	20,35	159 » 268	

[1]) Regnault gibt meist noch mehr Dezimalen an, obwohl schon die vierte und bei vielen Substanzen die (zweite und) dritte unsicher ist.

[2]) Abgerundet.

[3]) Nicht pro Gramm, sondern pro Liter von 0° und 760 mm Druck.

[4]) Nicht direkt bestimmt, sondern aus den Werten für Luft und Sauerstoff berechnet.

Gasart	Formel	spez. Wärme pro g	Molekulargewicht	spez. Wärme pro Mol	Temperaturgebiet °C (Z.T. = Zimmertemperatur)	Zahl der Atome im Molekül
Methan[1].	CH_4	0,5930	16,032	9,106	Z. T. bis 208	
Chloroform . . .	$CHCl_3$	0,1567	119,36	18,70	117 » 228	
Siliciumtetrachlorid	$SiCl_4$	0,1322	141,80	18,75	90 » 234	5
Zinntetrachlorid .	$SnCl_4$	0,0939	260,80	24,49	149 » 273	
Titantetrachlorid .	$TiCl_4$	0,129	189,90	24,50	162 » 272	
Methylalkohol . .	CH_3OH	0,458	32,03	14,67	101 » 223	
Äthylen[2]. . . .	C_2H_4	0,404	28,03	11,32	Z. T. » 200	
Chloräthyl[3]. . .	C_2H_5Cl	0,273	64,49	17,61	Z. T. » 203	
Bromäthyl . . .	C_2H_5Br	0,190	109,0	20,71	78 » 196	
Äthylmerkaptan[4].	C_2H_5SH	0,401	62,11	24,91	120 » 223	
Propionitril[5] . .	C_2H_5CN	0,426	55,08	23,46	114 » 221	über
s. Äthylenchlorid .	$C_2H_4Cl_2$	0,229	98,93	22,65	111 » 221	5
Alkohol	C_2H_5OH	0,453	46,05	20,86	114 » 222	
Azeton . . .	CH_3COCH_3	0,4125	58,05	23,95	129 » 233	
Benzol.	C_6H_6	0,375	78,05	29,27	116 » 218	
Äther	$C_4H_{10}O$	0,480	74,08	35,56	65 » 230	
Äthylazetat[6]) . .	$C_4H_8O_2$	0,401	88,06	35,31	115 » 219	

Wiedemanns Versuche.

Eilhard Wiedemann[7]) hat die Regnaultsche Versuchsanordnung bedeutend vereinfachen können, indem er die Erhitzungsschlange und das Kalorimetergefäfs durch kleinere und handlichere Konstruktionen ersetzte. Sein Heizapparat bestand aus einem kupfernen Kasten *M* (Fig. 6) von 20 cm Höhe, 18 cm Breite und 21 cm Länge, der an der rechten Seite die Regnaultsche Ausbauchung *P* hatte. Statt der Heizschlange enthielt er den kupfernen Zylinder *G*, der 4 cm Durchmesser bei 11 cm Länge hatte und mit feinen Kupferdrehspänen dicht gestopft war. Das Gas trat durch das Rohr *mn* ein, durch das

---

[1]). Aus Natriumazetat und Kalk bereitet. Nach der Analyse nicht ganz rein.

[2]) Aus Alkohol und Schwefelsäure bereitet, mit konz. Schwefelsäure und Kalilauge gewaschen, zweifellos unrein.

[3]) Aus konz. Salzsäure und abs. Alkohol bereitet, mit Wasser gewaschen, verflüssigt, mit Chlorkalzium getrocknet und darüber destilliert.

[4]) Aus Schwefelkalium und äthylschwefelsaurem Kalk, mit Wasser gewaschen und über Chlorkalzium destilliert.

[5]) Aus Cyankalium und äthylschwefelsaurem Kalk.

[6]) Aus Natriumazetat und äthylschwefelsaurem Kalk.

[7]) Pogg. Ann. 157 (1876) S. 1.

Rohr o aus. Bis zum Punkte s bestand das Rohr aus Kupfer, der kleine (17 mm lange), aus dem Kupferkasten (an der Spitze der Ausbauchung) hervorragende Teil sp bestand aus dem schlechter wärmeleitenden Neusilber. Die Verbindung mit dem Kalorimeter war, wie bei Regnault, durch einen Kork bewirkt. Die Heizflüssigkeit wurde durch einen Rührer V bewegt, ihre Temperatur durch das Thermometer t ermittelt. Sie war beim Versuch innerhalb von 1^0 konstant. Das Kalorimeter war ein ganz kleines Silbergefäfs von $5^1/_2$ cm Höhe und 4,2 cm Weite. In demselben befanden sich drei kleine vertikale Silberröhrchen, die 41 mm lang und 9 mm weit und mit Silberdrehspänen gefüllt waren. Schon eines derselben genügte, um das durchstreichende heifse Gas auf die Kalorimetertemperatur abzukühlen.

Der Vorteil der Wiedemannschen Anordnung.

Diese Verwendung der Metallspäne in dem Heizrohre und im Kalorimeter macht den wesentlichen Fortschritt, welchen Wiedemann einführte. Die aufserordentliche Erleichterung des Wärmeaustausches zwischen Gas und Wand, welche dadurch erreicht wurde, erlaubte der ganzen Anordnung viel kleinere Dimensionen zu geben, als sie Regnault verwenden konnte.

Eine zweite glückliche Konstruktion bestand in der Anordnung, mit der die Messung der Gastemperatur durch ein Thermometer ohne erhebliche Strahlungsfehler erreicht wurde. Sie ist links in der Figur in F kenntlich. Sie besteht aus zwei Röhren, die so verbunden sind, dafs das Gas zunächst die innere Röhre durchfliefst, dort an das Thermometer Wärme abgibt, um dann als schützender, die Wärmestrahlung hindernder Mantel das äufsere Rohr zu durchströmen. (Zum Schutz gegen äufsere Luftströmungen steht der Apparat in einer Holzkiste.) Diese Vorrichtung diente Wiedemann wesentlich zur Messung der Temperatur, mit der seine Versuchsgase das Reservoir verliefsen. Gelegentlich verwandte er sie, um zu zeigen, dafs die aus dem Heizraume austretenden Gase in der Tat die Temperatur des Heizbades besafsen.

An Stelle des Regnaultschen Kupferreservoirs verwendet Wiedemann einen Kautschukbeutel Q von 20 l Inhalt, der im Behälter C sich befindet. Fliefst Wasser in den kommunizierenden Luftbehälter B, so drängt es von dort die Luft nach C. Diese drängt ihrerseits das Gas aus dem Gummisack durch die Apparatur. Die Gewichtszunahme des auf der Wage stehenden Behälters B liefert direkt das verdrängte Gasquantum.

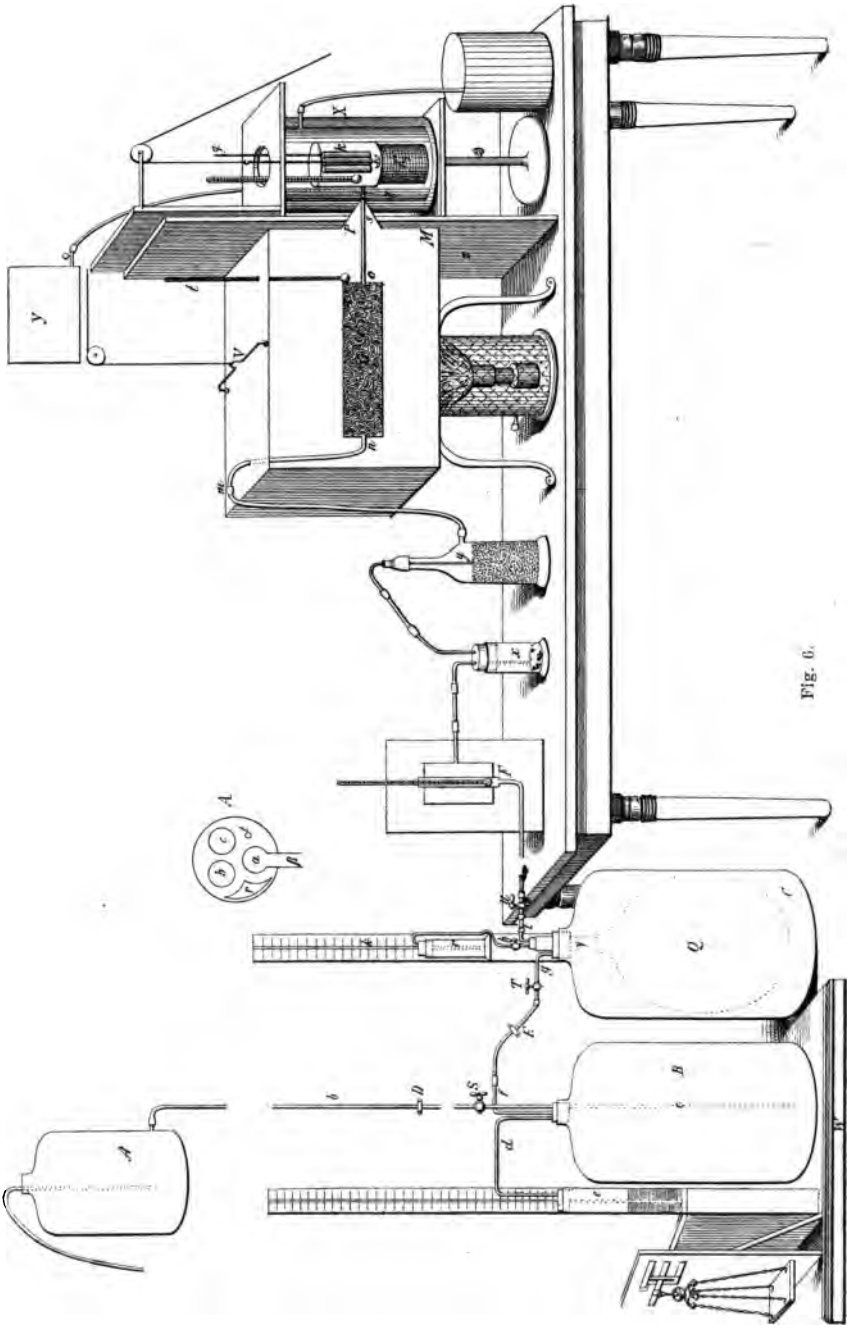

Fig. 6.

Die weitere Anordnung bietet nichts Eigenartiges mehr. Es ist x ein Blasenzähler (Schwefelsäure), y ein Turm, um mitgerissenen Schwefelsäurestaub zurückzuhalten, z ein Schirm, der das Kalorimeter vor der Strahlung des Heizkastens schützt, k ein durchbohrter Kork, der das Kalorimeter trägt, y ein Wasserbehälter, der in das doppelmantlige Messinggefäfs X, welches das Kalorimeter umgibt, Wasser von Zimmertemperatur einlaufen läfst, welches an der andern Seite in einen Topf wieder ablauft.

Zur besonderen Erläuterung des Kalorimeters ist ein Querschnitt beigefügt, der die drei Silberröhrchen abc nebst dem Gaszugang β, dem Rührer r und dem Thermometer t zeigt.

Wiedemann beschränkte sich wie Regnault auf Temperaturen bis etwa 200° C.

Wiedemanns Resultate sind nachstehend tabellarisch zuzusammengestellt:

Wiedemanns Werte für die spez. Wärme bei konstantem Druck.

Gasart	Wahre spez. Wärme pro Gramm bei			Wahre spez. Wärme pro Mol bei		
	0°	100°	200°	0°	100°	200°
Luft	0,2389	—	—	—	—	—
Wasserstoff . .	0,341	—	—	6,874	—	—
Kohlenoxyd . .	0,2426	—	—	6,793	—	—
Kohlensäure . .	0,1952	0,2169	0,2387	8,589	9,544	10,50
Stickoxydul . .	0,1983	0,2212	0,2442	8,741	9,750	10,76
Ammoniak . . .	0,5009	0,5317	0,5629	8,547	9,073	9,605
Äthylen	0,3364	0,4189	0,5015	9,43	11,74	14,06

Versuche von Holborn und Austin.

In neuester Zeit ist dann von Holborn und Austin[1]) die Methode so abgeändert worden, dafs die Anfangstemperatur des Gases bis 800° C gebracht und damit die spez. Wärme der Gase in einem viel weiteren Gebiete direkt beobachtet werden konnte.

Die Erwärmung der Gase nehmen Holborn und Austin in einem 8 mm weiten, mit Spänen gefüllten Nickelrohr vor, das elektrisch geheizt wird. Das Gas wird käuflichen Bomben entnommen, durch ein langes Trockenrohr geführt, tritt dann durch das Heizröhrchen in ein kurzes Verbindungsstück aus Porzellan, welches die Regnaultsche Korkverbindung vertritt, und danach in das silberne Kalorimeter, welches $1^1/_2$ l Wasser enthält. Kurz vor dem Eintritt in das Kalorimeter wird die

[1]) Sitzungsber. der Kgl. preufs. Akad. 1905, S. 175.

Gastemperatur mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement (nach Le Chatelier) gemessen, dessen 0,25 mm dicke Drähte durch dünne Quarzkapillaren isoliert sind. Die Lötstelle wird durch besondere Anordnung gegen Strahlung der Rohrwand und Wärmeableitung geschützt. Danach tritt das Gas (unter Atmosphärendruck) in einen Gummisack, der sich in einem Wasserbehälter befindet. Indem es den Gummisack aufbläst, verdrängt es das umgebende Wasser. Die verdrängte Menge wird gewogen.

Es wurde die mittlere spez. Wärme zwischen

20 und 440° C,
20 » 630° »
20 » 800° »

bestimmt. Für Luft, Sauerstoff mit 9% N_2 und Stickstoff wurden folgende Werte (pro Gramm) gefunden, denen die Regnaultschen Zahlen in Klammern beigefügt sind. Aus den beobachteten Werten für Sauerstoff mit 9% N_2 und für Stickstoff sind die Werte für reinen Sauerstoff berechnet.

Ergebnisse von Holborn und Austin.

Mittlere spez. Wärme zwischen ° C	N_2	O_2 mit 9% N_2	O_2 rein	Luft	Luft ber. aus N_2 u. O_2
10 u. 200°	(0,2438)	—	(0,2175)	(0,2375)	—
20 u. 440°	0,2419	0,2255	0,2240	0,2366	0,2377
20 u. 630°	0,2464	0,2314	0,2300	0,2429	0,2426
20 u. 800°	0,2497	—	—	0,2430	—

Holborn und Austin weisen darauf hin, dafs ihre Zahlen bei Luft und Stickstoff mit Regnaults Angaben befriedigend stimmen, während beim Sauerstoff Regnaults Wert eine merkliche Abweichung zeigt. Holborn und Austin folgern an der Hand eigener Kontrollversuche, welche die spez. Wärme der Luft zwischen 20° und 250° C betreffen, dafs Regnaults Zahl für die spez. Wärme von Sauerstoff auf 0,2206 erhöht werden mufs, wenn die Zahl für Luft 0,2375 als richtig gesetzt wird.

Die (absolute) Genauigkeit ihrer Beobachtungen bewerten Holborn und Austin auf $\pm$ 1% der gefundenen Werte. Die gefundene Änderung der spez. Wärme mit der Temperatur überschreitet $\pm$ 1% zu wenig, als dafs die Abhängigkeit der spez. Wärme von der Temperatur aus den mitgeteilten Daten für die einfachen Gase abzuleiten wäre.

Halten wir das Resultat mit Stevens früher erwähntem Ergebnis zusammen, so kommen wir zu dem Schlufs, dafs die

spez. Wärme der permanenten Gase jedenfalls langsamer mit der Temperatur steigt, als es nach dem Ausdruck

$$4{,}76 + 0{,}00122\ t$$

scheint, den Mallard und Le Chatelier für die mittlere spez. Wärme bei konstantem Volumen aus Versuchen mit dem Zerquetschungsmanometer berechnet haben. Dagegen ist Mallards und Le Chateliers ältere Annahme

$$4{,}8 + 0{,}0006\ t,$$

die Langen akzeptiert und Schrebers Berechnung der Langenschen Daten nur wenig verändert hat, mit Holborns und Austins Ergebnisse in gutem Einklang.[1])

Holborn und Austins Werte für Kohlensäure.

Für die Kohlensäure fanden Holborn und Austin, wie zu erwarten, eine wesentliche Abhängigkeit der spez. Wärme von der Temperatur. Ihre Ergebnisse (Regnaults Wert in Klammern) vereinigt folgende kleine Tabelle:

Spez. Wärme bei konst. Druck zwischen	Beobachtet	Berechnet
	spez. Wärme pro Gramm	
20 u. 200	(0,2168)	0,2173
20 u. 440	0,2306	0,2312
20 u. 630	0,2423	0,2410
20 u. 800	0,2486	0,2486

Die Berechnung ist nach der Formel

$$c_{(0,t)} = 0{,}2028 + 0{,}0000692\ t - 0{,}0000000167\ t^2$$

erfolgt, welche aus den Beobachtungen abgeleitet ist. Man erhält aus ihr die wahre spez. Wärme, bezogen auf das Gramm Kohlensäure und konstanten Druck, indem man mit t multipliziert und nach t differentiert. Dies liefert

$$c_{\text{wahr}} = 0{,}2028 + 0{,}0001384\ t - 0{,}00000005\ t^2.$$

Setzt man hier $t = -273$, so erhält man für die wahre spez. Wärme beim absoluten Nullpunkt

$$c = 0{,}1613.$$

Führen wir schliefslich statt des Gramms das Mol als Einheit ein, so erhalten wir

$$c_{(0,T)} = 7{,}097 + 0{,}003645\ T - 0{,}000000735\ T^2.$$

[1]) Nach Kalähnes Kritik von Stevens Versuchen (siehe später) ist der Anstieg der spez. Wärme bei den einfachen Gasen keinesfalls gröfser, sondern eher kleiner.

Versucht man den Zuwachs der mittleren spez. Wärme mit der Temperatur im Intervall von 200° bis 800° C durch einen linearen Ausdruck darzustellen, so findet man, dafs das Zuwachsglied dem von Langen nach seinen Explosionsversuchen angegebenen Werte sich recht gut anschliefst.

Holborn und Austin geben eine Vergleichstabelle der spez. Wärmen, indem sie eine der Formeln von Mallard und Le Chatelier für die spez. Wärme bei konstantem Volumen

$$c_{v\,(0,t)} = 6{,}3 + 0{,}0006\,t - 0{,}00000118\,t^2$$

und den Ausdruck von Langen

$$c_{v\,(0,t)} = 6{,}7 + 0{,}0026\,t$$

benutzen, und daraus die wahren spez. Wärmen pro Gramm Kohlensäure bei konstantem Druck rechnen. Die nach ihrer eigenen Formel gefundenen Werte stehen daneben, ebenso diejenigen, auf die Regnaults und Wiedemanns Bestimmungen führen.

° C	Régnault	Wiedemann	Mallard und Le Chatelier	Langen	Holborn u. Austin
0	0,1870	0,1952	0,1880	0,1980	0,2028
100	0,2145	0,2169	0,2140	0,2100	0,2161
200	0,2396	0,2387	0,2390	0,2220	0,2285
400	—	—	0,2840	0,2450	0,2502
600	—	—	0,3230	0,2690	0,2678
800	—	—	0,3550	0,2920	0,2815

Berechnet man aus der angegebenen Fehlergrenze der Holborn-Austinschen Bestimmung die Sicherheit, welche die in dieser Tabelle für 600° und 800° angegebenen Zahlen besitzen, so findet man sie zu klein, um nähere Betrachtungen an die Abweichungen zu knüpfen, welche zwischen diesen Werten und den Daten sich zeigen, die daneben aufgeführt sind.

Einfluſs des Druckes auf die spez. Wärme bei konst. Druck.

Die Untersuchungen über den Einfluſs, welchen der Druck auf die spez. Wärme bei konstantem Drucke übt, können hier übergangen werden. Es ist nach den Ergebnissen von Lussana[1]) und Amagat[2]) sicher, dafs der Einfluſs des Druckes um so geringer ist, je mehr sich die Gase dem idealen Verhalten nähern.

[1]) Lussana, Fortschritte der Physik i. J. 1896, S. 345 und i. J. 1897, S. 331.

[2]) Amagat. Compt. Rend. 122 (1896) 66 u. 121, vergl. auch Witkowsky, Fortschritte der Physik i. J. 1896, S. 343.

Wir finden deshalb bei den sog. permanenten Gasen schon bei gewöhnlicher Temperatur einen sehr kleinen Druckeinfluſs und bei den leicht koerziblen Gasen wird der Druckeinfluſs verschwindend, sobald man jene höheren Temperaturen ins Auge faſst, bei denen die Gasreaktionen vornehmlich erfolgen.

Jolys Versuche.

Die direkte Bestimmung der spez. Wärme der Gase bei konstantem Volumen ist bei niedriger Temperatur mit dem Dampfkalorimeter durch Joly[1]) vorgenommen worden. Das Prinzip der Methode ist das folgende: Man hängt einen Metallbehälter an einem feinen Metallfaden an die eine Wagschale einer empfindlichen Wage und bestimmt sein Gewicht. Der Behälter schwebt dabei frei in einem Hohlraum, durch welchen von einem Dampferzeuger in jedem gewünschten Augenblick ein rascher Dampfstrom geblasen werden kann. Sobald man das Gewicht festgestellt hat, läſst man den Dampf zutreten. Indem der Dampf den kalten Behälter trifft, kondensiert er sich an ihm und erhitzt ihn durch seine Kondensationswärme auf die Dampftemperatur von 100° C. Dann findet weitere Dampfkondensation am Behälter nicht mehr statt, da der frei aufgehängte Behälter inmitten des dampferfüllten Raumes, dessen Wände vom Dampf dauernd auf 100° gehalten werden, keine Wärme verliert. Der Behälter wird also durch das Wasser, das sich an seiner Oberfläche niederschlägt, schwerer. Diese Gewichtszunahme erreicht rasch einen bleibenden Endwert, der leicht an der Wage bestimmt wird. Die Gewichtszunahme erlaubt unmittelbar einen Schluſs auf die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um den Behälter von der Anfangstemperatur auf 100° C zu bringen, da die latente Dampfwärme des Wassers bekannt ist. Benutzt man den Behälter einmal leer und einmal im gasgefüllten Zustand, so liefert die Differenz der Gewichtszunahmen sofort die Wärmemenge, welche für die Erhitzung des eingeschlossenen Gases auf 100° erforderlich ist. Damit aber ergibt sich weiter die spez. Wärme des Gases zwischen der Anfangstemperatur und 100° bei konstantem Volumen.[2])

Die Methode läſst sich sehr gut benutzen, um zu prüfen, wie weit die spez. Wärme bei konstantem Volumen von der

[1]) Joly. Phil. Trans. 182 (1892) 73.

[2]) Untersucht wurden Luft, Kohlensäure, Wasserstoff. Kritik der Ergebnisse, siehe Wüllner Experimentalphysik, Bd. II, Leipzig 1896, S. 538.

Dichtigkeit des Gases abhängt. Es ist dazu nur erforderlich, dem Gase im Behälter einmal gröfseren und ein andermal kleineren Druck zu geben. Dagegen ist es mit dem Wasserdampfkalorimeter nicht möglich, die uns vornehmlich wichtigen Werte bei höheren Temperaturen zu ermitteln. Einen höher siedenden Stoff als Wasser zu benutzen, ist anscheinend nicht versucht worden.

Indirekte Methoden: Explosionsversuche.

Gehen wir zu den indirekten Methoden der Bestimmung der spez. Wärmen über, so sind zunächst die Messungen nach der Explosionsmethode für uns von Belang, deren Ergebnisse wir — zum Teil mit Erläuterung der Ausführung — bereits in den früheren Vorlesungen besprochen haben.

Bunsens Versuche.

Historisch ist zu bemerken, dafs die Messung der Explosionsdrucke bei Gasgemengen zuerst von Bunsen[1]) ausgeführt wurde. Er nahm die Explosion von gewöhnlichem Knallgas und Kohlenoxydknallgas in einseitig zugeschmolzenen Glasröhren von 1,7 cm Durchmesser und 8,15 cm Höhe vor, deren offenes Ende durch eine aufliegende Platte verschlossen wurde. Die Platte wurde nach einem für Messung von Explosionsdrucken in der Sprengtechnik lange bekannten Verfahren[2]) belastet und die Maximallast bestimmt, bei der der Explosionsdruck die Platte eben noch zu heben vermochte. Aus dieser Last und der Öffnungsweite des Explosionsrohres berechnete sich der Druck der Explosion. Hätte ein Teil des Gases bereits erhebliche Mengen Wärme verloren, während die Explosion noch den anderen Teil durchlief, so wäre der Explosionsdruck zu niedrig herausgekommen. Um diese Gefahr zu vermeiden, zündete Bunsen das Gas längs des ganzen Rohres durch eine Funkenkette.

Vervollkommung des Bunsen schen Verfahrens.

Die Bunsensche Bestimmung des Explosionsdruckes liefs sich durch Verbindung registrierender Druckmesser mit dem Explosionsgefäfs vervollkommnen. Die Aufzeichnung von Explosionsdrucken durch solche Apparate, welche man Indikatoren nennt, ist bei der Untersuchung von Gas- und anderen Explosionsmotoren heute sehr gebräuchlich.

Indikatoren.

Der Indikator besteht in einem Zylinder, der mit dem Explosionsraum verbunden wird. In dem Zylinder gleitet mit minimaler Reibung ein Kolben, der einen Schreibstift trägt. Der Schreibstift zeichnet die Kolbenbewegung auf rasch an seiner

[1]) Pogg, Ann. 131 (1867) S. 161.

[2]) Guttmann, Explosivstoffe, Braunschweig 1895.

Spitze vorübergleitendem Papiere auf. Der Kolben wird durch den Explosionsdruck unter der Gegenkraft einer geeichten Spiralfeder fortgeschoben. Man erhält auf diese Art auf dem Papiere die Kurve der statischen Drucke. Die Anwendung des Verfahrens auf solche Explosionen, welche man zur Bestimmung der spez. Wärmen anwendet, hat eine Schwierigkeit. Diese Explosionen müssen sehr rasch verlaufen, damit der Wärmeverlust der Gase vor beendeter Explosion möglichst klein ausfällt. Bei sehr raschen Druckänderungen aber gerät der Schreibstift des Indikators infolge der Trägheit der bewegten Massen in oszillatorische Zuckungen und beschreibt statt der einfachen Linie der statischen Drucke eine Wellenkurve, aus welcher die Drucklinie durch zeichnerische Behandlung gewonnen werden mufs.

Stofsmessungen

Ein zweites Verfahren der Druckaufzeichnung gründet sich auf diese Stofswirkungen. Man läfst dabei den Stempel unter der Wirkung der Explosion ein Stückchen weit fortschleudern, während der mit dem Stempel verbundene Stift auf vorübergleitendem Papier schreibt. Damit erhält man eine Wurfkurve. Aus dieser Kurve liest man zunächst die Weglängen des Stempels für gleiche Sekundenbruchteile ab. Die Differenzen der Weglängen ergeben die Beschleunigungen, welche der Stempel erfahren hat, und damit die Kräfte, denen er unterworfen war. Die gröfste Beschleunigung liefert die Kenntnis der Maximalkraft, welche die Explosion geübt hat. Der Quotient aus dieser Kraft, geteilt durch die Stempelfläche, auf die er wirkt, stellt den Maximaldruck der Explosion dar.

Von diesen Verfahren haben Mallard und Le Chatelier das erste, Vieille und Berthelot und Vieille das zweite benutzt.

Versuche von Berthelot und Vieille und von Mallard und Le Chatelier.

Berthelot und Vieille[1]) führten ihre Versuche in Metallbomben verschiedener Gröfse (0,3 l, 1,5 l, 4 l) aus. Die Bomben waren mit einem Ansatzrohr versehen, in dem der gut eingeschliffene Kolben lief. Der Stift schrieb auf berufstes Papier, das auf einer Trommel an der schreibenden Spitze entlang glitt. Eine elektrisch angetriebene Stimmgabel zeichnete ihre Schwingungen auf dasselbe Papier, so dafs der Vergleich der Linien die Beziehung von Kolbenweg und Zeit ergab. Während Bunsen sein Gemenge durch einen Funken zündete, der durch das ganze Explosionsgefäfs schlug, zündeten Berthelot und Vieille die

[1]) Compt. Rend. 95 (1882) 1280, 96 (1883) 116, 1218, 1358. Ann. chim. phys. 4 (1885) 13.

Gasmasse nur an einem Ende. Mallard und Le Chatelier[1]) benutzten eine zylindrische Bombe von 3,86 l Inhalt, zündeten mit dem Funken in der Mitte der Gasmasse — was entschieden vorteilhafter war, als die von Berthelot und Vieille benutzte Zündungsart am Ende — und gewannen mit Hilfe ihres Druckschreibers die ganze Kurve der statischen Drucke von Beginn der Explosion bis zur Abkühlung der Bombe. Aus dieser Kurve konnten sie die Abkühlungsgeschwindigkeit der Gasmasse bestimmen und danach dem beobachteten Höchstdruck eine Korrektur zufügen, die dem Umstande Rechnung trug, dafs das Gas bereits während des Verbrennungsvorganges eine kleine Menge Wärme verliert, welche für die Drucksteigerung verloren geht. Das Vieillesche Verfahren erlaubt diese Korrektion nur indirekt und unvollkommener zu finden.

Clerks Versuche.

Später hat Clerk[2]) einige Versuche mit einer zylindrischen Bombe, Funkenzündung am Boden und Druckaufzeichnung mit einem Dampfmaschinenindikator gemacht, die im Prinzip den Versuchen von Mallard und Le Chatelier analog waren.

Langens Versuche.

Die vollkommenste Versuchsanordnung dieser Art hat Langen[3]) benutzt.

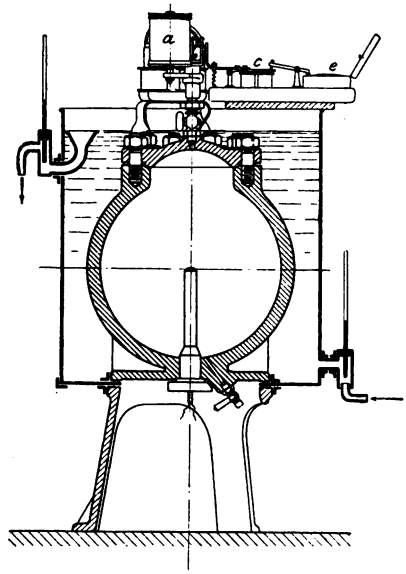

Fig. 6.

Um die Wärmeabgabe während der Verbrennung und vor der Erreichung des Höchstdruckes so klein als möglich zu machen, verwendete Langen als Explosionsgefäfs eine stählerne Hohlkugel von 34 l Inhalt, in welcher das Gas elektrisch in der Mitte gezündet wurde. War in diesem grofsen Gefäfs der Wärmeverlust während der Verbrennung und damit die erforderliche

[1]) Ann. des Mines 4 (1884) 379.

[2]) Dugald Clerk. The gas and oil engine, London 1897.

[3]) Mitteilungen über Forschungsarbeiten aus dem Gebiete des Ingenieurwesens. Berlin 1903, Heft 8.

Korrektur des Höchstdruckes auf der einen Seite kleiner als bei den früheren Beobachtern, so war auf der anderen Seite auch die Abkühlungsgeschwindigkeit der Gase nach erfolgter Verbrennung geringer und die Korrektur darum leichter bestimmbar.

Die Abbildung 6 zeigt die Bombe, welche in einem wasserdurchflossenen Behälter ruht. Am unteren Ende ist ein Hahn angesetzt, durch den die Bombe evakuiert werden kann. Der Deckel der Bombe hat drei Öffnungen, von denen eine zum Einfüllen des Gases, die zweite zum Ansetzen eines offenen, zweischenkligen Quecksilbermanometers, die dritte zur Verbindung mit einem Indikator *a* diente, der von den üblichen Handelsformen dieses verbreiteten Instrumentes nicht wesentlich verschieden war. Sein Stift schrieb die statischen Drucke auf eine Trommel, die gleichmäfsig, aber mit veränderlicher Geschwindigkeit umgetrieben wurde. Die in *c* und *e* angedeuteten elektrischen Kontakte waren so angeordnet, dafs ein Druck auf einen Knopf genügte, um zugleich die Druckaufzeichnung und die Messung der Drehungsgeschwindigkeit der Trommel einzuleiten und unmittelbar anschliefsend die Funkenzündung zu bewirken. Das zuvor erwähnte Quecksilbermanometer diente lediglich dem Zwecke, den Anfangsdruck vor der Zündung und den Enddruck nach der Verbrennung und vollständigen Abkühlung zu ermitteln.

Die Ausführung von Druckmessungen mit diesem Apparat ist unverkennbar von gröfseren Schwierigkeiten frei. Die Korrektion für den Höchstdruck, die Langen angebracht hat, ist vielleicht verbesserungsfähig, weil die Wärmeableitung an die Wand, aber nicht die Wärmeabstrahlung berücksichtigt ist.[1]) Aber der Betrag der Korrektion, der schon bei Mallard und Le Chatelier nur wenige Prozente ausmacht, ist bei Langen noch kleiner, und eine Ungenauigkeit desselben macht für das Endergebnis nicht viel aus. Verläuft die Reaktion ohne merkliche Dissoziation, so ist die Berechnung der spez. Wärme aus solchen Versuchen mit Hilfe des Gasgesetzes ($pv = RT$) sicherlich der einfachste Weg, um sich über die spez. Wärmen bei hohen Temperaturen zu unterrichten.

Das Zerquetschungsmanometer.

Die andere Methode, deren wir in diesem Zusammenhang schon früher gedachten, besteht darin, die spez. Wärme der Gase mit Hilfe des Zerquetschungsmanometers zu bestimmen. Sie hat den Vorteil, dafs man höhere Temperaturen anwenden kann, ohne Dissoziationen befürchten zu müssen.

[1]) Vergl. Nernst, Physikal. Zeitschr. (1904) 777.

Das Zerquetschungsmanometer wird durch folgende Figur verdeutlicht:[1])

In der geschlossenen Kammer A wird die frei hängende Sprengladung elektrisch gezündet (b stromzuführende Drähte). Der Explosionsdruck wirkt auf den Stahlzylinder a, der den Kupferzylinder r (8 mm Durchmesser, 13 mm Höhe) staucht. Die Schraube d, welche in der Bohrung des unteren Kopfstückes B' sitzt, dient als Widerlager. Aus der Gröfse der Stauchung schliefst man auf den Druck der Pulvergase, nachdem man an Vergleichszylindern mit Hilfe der hydraulischen Presse das Verhältnis von Druck und Stauchung ermittelt hat. Es versteht sich, dafs man in der chemischen Zusammensetzung des Kupfers wie in der mechanischen Behandlung der Stäbchen vor dem Versuch keinerlei Veränderung vornehmen darf, wenn die Vergleichswerte brauchbar sein sollen. Beachtet man dies, so zeigt sich, dafs innerhalb gewisser Druckgrenzen die Stauchung ε (in mm) zum stauchenden Druck p (in kg) in der durch

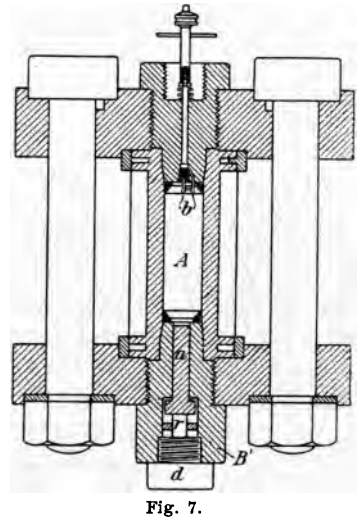

Fig. 7.

$$p = a + b\varepsilon$$

gegebenen Beziehung steht, wo a und b mit der hydraulischen Presse bestimmbare Konstanten sind.

Theorie des Zerquetschungsmanometers.

Es ist nun aber nach theoretischen und experimentellen Darlegungen von Sarrau und Vieille[2]) keineswegs zulässig, den Maximaldruck der Explosion P ohne weiteres gleich dem Drucke p zu setzen, der nach der eben gegebenen Stauchungsformel aus dem gemessenen Werte der Verkürzung (ε) und den zuvor ermittelten Konstanten a und b hervorgeht. Dieses Verfahren geht nur an, wenn die Explosion vergleichsweise langsam und die Trägheit des Druckstempels vergleichsweise klein ist.

[1]) Nach Heise: Sprengstoffe und Zündung der Sprengschüsse. Berlin 1904.

[2]) Comp. Rend 95 (1882) 26, 133, 181, ferner 102, (1886) 1054 u. 104 (1887) 1759.

Ist aber die Explosion sehr rasch und die Trägheit des Druckstempels merklich grofs, so nähert sich der Maximaldruck P der Explosion dem Grenzwerte[1])

$$P = a + b\,\frac{\varepsilon}{2}.$$

Beispiele für die Theorie des Zerquetschungsmanometers.

Es kommt also darauf an, zu wissen, ob und welche Beschleunigungen der Prefsstempel erfährt, wenn man aus den Stauchungen den Maximaldruck der Explosion berechnen will. Sarrau und Vieille haben einige sehr belehrende Beispiele mitgeteilt, bei denen sie die Kenntnis dieser Beschleunigungen gewannen, indem sie den Prefsstempel mit einem Schreibstift versahen und ihn seine Bewegung auf einem rotierenden Papierstreifen aufzeichnen liefsen. Dann mafsen sie auf dem Papier mit dem Mikroskop die Wege aus, welche der Prefsstempel von Moment zu Moment zurückgelegt hatte. Einige ihrer numerischen Ergebnisse sind im folgenden angegeben. Unter A findet man Zahlen, die sich auf ein französisches Armeepulver (genannt »C«) beziehen. Das Verhältnis des Pulvergewichts zum Volumen der Bombe war 0,650. (Diese Zahl heifst die »Ladedichte.« Sie bezeichnet kg pro Liter). Die Zeiten t sind viel-

---

[1]) Ist u der Weg des Stempels, du/dt seine Geschwindigkeit und m seine Masse, so ist

$$P - p = m\,\frac{d^2u}{dt^2}$$

und

$$(P - p)\,du = m \cdot \frac{d^2u}{dt^2} \cdot du.$$

Nun ist aber die Summe aller beschleunigenden Kräfte von $u = 0$ bis $u = \varepsilon$ gleich Null, also

$$\int_0^{\varepsilon} m\,\frac{d^2u}{dt^2} \cdot du = 0$$

und folglich auch da p gleich $a + b\varepsilon$ ist:

$$\int_0^{\varepsilon} (P - p)\,du = \int_0^{\varepsilon} (P - a - b\varepsilon)\,du = 0$$

Setzt man mit Sarrau und Vieille P konstant, so ergibt die Integration

$$P = a + \frac{b}{2}\,\varepsilon.$$

Diese Grenzformel gilt also, wenn die Explosion in unmefsbar kurzer Zeit den Maximaldruck P erreicht, und wenn dieser Druck für die immerhin ja sehr kurze Dauer der Stempelbewegung, die nur wenige Millimeter beträgt, sich erhält.

fache der willkürlich als Einheit gewählten Zeit von 0,000317 sek. Die Geschwindigkeit des Stempels v ist in Metern, die den Preſsstempel beschleunigende Kraft K[1]) ist in kg gegeben. Weiter steht unter p der nach der Formel $a + b\varepsilon$ berechnete Druck. Die Summe von p und K stellt den Gesamtdruck P der Explosion dar, der, wie man sieht, bei dem Armeepulver dem einfachen Falle entspricht, daſs der Explosionsdruck gleich $a + b\varepsilon$ ist, weil er langsam zu einem Maximum wächst, ohne jemals eine merkliche Stempelbeschleunigung herbeizuführen.

Unter B stehen gleichartige Messungen an Schieſswolle; die Ladedichte war 0,2. Als Zeiteinheit ist hier 0,0003242 sek.[2]) genommen. Hier stellt sich, wie man sieht, der Maximaldruck so gut wie momentan her und die Beschleunigung des Stempels spielt eine auſserordentliche Rolle. Die Explosion schiebt den Stempel nicht, sondern wirft ihn gegen den Kupferzylinder, und die lebendige Kraft dieser Wurfbewegung ruft eine Deformation des Zylinders hervor, die auf der hydraulischen Presse durch einen dem Explosionsdruck gleichen Druck niemals zu erreichen wäre.

A.					B.				
t	v	K	p	P	t	v	K	p	P
1	0,29	+ 20,6	541	561	1	0,96	+ 1607	480	2087
2	0,92	+ 9,3	696	705	2	2,37	+ 1013	1099	2112
3	1,69	− 1,8	1033	von p nicht merklich verschieden	3	3,27	+ 384	1775	2159
4	2,43	− 4,6	1445		4	3,61	− 454	2337	1903
9	4,31	− 2,4	2750		5	3,20	− 1083	2844	1761
12	4,66	− 1,2	2936		6	2,25	− 1537	3219	1682
16	4,89	− 0,6	3136		7	0,89	− 1537	3219	1682
19	5,04	− 0,6	3232						

Die Verwertung der zerquetschungsmanometrischen Daten zur Berechnung der spez. Wärmen setzt danach voraus, daſs man über die Explosionsart des Sprengstoffes unterrichtet ist.

[1]) K ist nach den Grundsätzen der Mechanik

$$K = m\frac{d^2u}{dt^2},$$

wo m die Masse, u der Weg und t die Zeit ist. Aus den Diagrammen des Preſsstempelweges wurde $\frac{d^2u}{dt^2}$ graphisch abgeleitet, wie früher im Texte erläutert; m, d. h. die Massedes Stempels, war 60 g.

[2]) Der Stempel war 3,601 kg schwer, doch wurden mit 60 g schwerem Stempel gleiche Resultate erreicht.

Aufser den früher erwähnten Rechnungen von Mallard und Le Chatelier scheint kein weiterer Versuch auf diesem Wege unternommen zu sein, obwohl die Benutzung des Stauchapparates in der Sprengstoffindustrie alltäglich und die Möglichkeit, aus den Angaben des Apparates Werte der spez. Wärme bei hohen Temperaturen zu gewinnen, sehr nahe gelegen ist. Zu beachten ist übrigens bei diesen Versuchen, dafs unter den hohen Drucken im Stauchapparat unvollständige Verbrennungen manche überraschende chemische Besonderheit zeigen.[1])

Das Verhältnis der spez. Wärmen.

Wir kommen nun zu der Bestimmung des Verhältnisses $\varkappa$ der wahren spez. Wärmen bei konstantem Druck (c_p) und konstantem Volumen (c_v). Aus der Kenntnis dieses Verhältnisses erhält man die wahre spez. Wärme bei konstantem Volumen pro Mol gemäfs

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v},$$

also

$$c_v = \frac{R}{\varkappa - 1}.$$

Die wahre spez. Wärme pro Mol bei konstantem Drucke ist

$$c_p = \frac{\varkappa \cdot R}{\varkappa - 1}.$$

Die Bestimmung des Verhältnisses $\varkappa$ der wahren spez. Wärmen bei konstantem Drucke und konstantem Volumen beruht auf den Erscheinungen bei der adiabatischen Gasexpansion. Besitzt ein Gas den Druck p beim Volumen v, so wird es nach einer adiabatischen Änderung den Druck p_1 und das Volumen v_1 haben, die durch die Beziehung

$$p v^{\varkappa} = p_1 v_1^{\varkappa}$$

verbunden sind. Führen wir statt des Volumens v den Wert $1/v$, also die Konzentration, oder, wie man in diesem Zusammenhang zu sagen pflegt, die Dichtigkeit (d) ein, so erhält man

$$\frac{p_1}{p} = \left(\frac{d_1}{d}\right)^{\varkappa}.$$

Verfahren nach Clement und Desormes.

Nach einem im Prinzip zuerst von Clément und Desormes angegebenen Verfahren erzeugt man eine adiabatische Expansion in einem Ballon mit Gas, dessen Inhalt die gleiche

[1]) Sarrau und Vieille, Compt. Rend. 105 (1887) 1223 finden die Reaktion

$$2\,CO + 2\,H_2 = CH_4 + CO_2$$

bei hohen Drucken und Temperaturen sehr begünstigt.

Temperatur aber einen höheren Druck Pa als die Aufsenluft (oder ein zweiter mit dem ersten durch ein Hahnrohr verbundener Behälter) hat. Man öffnet dazu einfach einen Hahn, so dafs rascher Druckausgleich stattfindet, indem ein Teil des Gases unter Arbeitsleistung gegen die Atmosphäre (oder gegen das Gas im zweiten Ballon) ausgestofsen wird. Nach erfolgtem Druckausgleich schliefst man den Hahn und wartet ab, bis der Versuchsbehälter wieder die Temperatur der Umgebung angenommen hat. Man beobachtet dann den in ihm herrschenden Enddruck Pe. Da Anfangs- und Endtemperatur übereinstimmen, so verhalten sich die Dichtigkeiten des Gases im Ballon zu Anfang und Ende wie die Drucke

$$d_1 : d = P_a : P_e.$$

Die dem Enddrucke Pe entsprechende Dichtigkeit bestand aber bereits am Ende des Expansionsvorganges, als der Hahn geschlossen wurde, da nachher weder die eingesperrte Gasmasse noch das Volumen, in dem sie eingesperrt war, und folglich auch die Masse in der Volumeneinheit (d. i. die Dichte) nicht mehr geändert wurde. Der Druck vor dem Expansionsvorgang war Pa. Der Druck beim Schlusse des Hahnes heifse B. Dann ergibt sich $\varkappa$ aus

$$\frac{P_a}{B} = \left(\frac{P_a}{P_e}\right)^{\varkappa}$$

oder

$$\varkappa = \frac{\log P_a - \log B}{\log P_a - \log P_e}.$$

Die Schwierigkeit beim Verfahren von Clément und Desormes.

Genau genommen setzt die Methode voraus, dafs man den Hahn nur für eine unendlich kurze Zeit öffnet und während derselben den Druckausgleich mit der Atmosphäre (oder dem Hilfsballon) erreicht. Öffnet man aber praktisch für eine äufserst kurze Zeit, so ist nicht sicher, ob der Druckausgleich erfolgt ist, denn die Druckänderung beim Öffnen des Hahnes bewirkt im ersten Augenblick Druckoszillationen. Öffnet man eine nennenswerte Zeit, so findet eine merkliche Wärmeabgabe seitens der Wände an das Gas bereits während der Hahnöffnung statt, so dafs die Drucksteigerung nach dem Hahnschlufs zu klein ausfällt.

Cazins Versuche.

Cazin[1]) hat eine besondere Untersuchung darüber angestellt, wie lange man warten mufs, damit die Druckoszillationen gerade

[1]) Cazin, Ann. Chim. Phys. III 66, (1862) 243, vergl. auch IV 20 (1870) 243.

abgelaufen sind. Er hat dann den Hahnschluſs vorgenommen, sobald die Oszillationen eben abgeklungen waren. Auf diese Weise fand er folgende Werte:

Gasart	Luft	O_2	N_2	H_2	CO	NH_3	CO_2	N_2O	SO_2	C_2H_4	Äther
$\varkappa$	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,328	1,291	1,285	1,262	1,257	1,079

Alle Werte gelten für gewöhnliche Temperatur. Die Gase besaſsen zum Teil nicht die wünschenswerte Reinheit. Besonders ist der Äthylenwert aus diesem Grunde unsicher.

Es ist klar, daſs die Wärmezufuhr von der Wand her um so gefährlicher wird, je kleiner man den Ballon wählt. Denn um so ungünstiger ist das Verhältnis der Oberfläche zur Gasmasse. Cazin hat dem Rechnung getragen, indem er Gefäſse von 30 l und 60 l Inhalt benutzte.

Röntgens Versuche.

Nach einer kritischen Erörterung seiner Ergebnisse durch Röntgen[1]) ist indessen anzunehmen, daſs er die Öffnungszeit des Hahnes zu lang gewählt und zu kleine Enddrucke gemessen hat. Röntgen hat die Methode erheblich vervollkommnet, indem er einen 70 l fassenden Behälter mit sehr feinem Druckmesser verwendete. Er bestimmte sowohl den Anfangsdruck P_a, als den Druck B nach einer kurzen Hahnöffnung und schlieſslich den Enddruck P_e. Für die bei geöffnetem Hahn von der Ballonwand an das Gas erfolgende Wärmezufuhr brachte er eine besondere Korrektur an. Den Einfluſs der Druckoszillationen vermied er durch die Anordnung seines Druckmessers. Er fand aus dieser Art sehr genaue Werte für:

Gasart	$\varkappa$
Luft	1,4053
Kohlensäure . . .	1,3052

bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Wasserstoff erhöhte die gröſsere Wärmeleitfähigkeit dieses Gases die Wärmezufuhr von der Wand ins Gasinnere in störender Weise.

Maneuvriers Versuche.

Maneuvrier[2]) hat zum Teil gemeinsam mit Fournier ein etwas abweichendes Verfahren eingeschlagen. Er komprimiert durch den raschen Stoſs eines Stempels das in einem rund 50 l fassenden Behälter eingeschlossene Gas. Die Volumänderung ist aus der Oberfläche und dem Wege des Kolbens leicht

[1]) Poggend. Ann. 148 (1873) 580.

[2]) Ann. Chim. Phys. (7) 6, 1895, S. 321, daselbst S. 377 Tabelle aller für $\varkappa$ bei früheren Arbeiten gefundenen Werte.

zu entnehmen. Die Druckänderung, die bei einer isothermen Kompression vom selben Umfang eintreten würde, läfst sich leicht berechnen. Die faktisch eintretende Druckänderung wird manometrisch gemessen, indem im Augenblicke der beendeten Kompression für äufserst kurze Zeit die Verbindung mit einem Flüssigkeitsmanometer hergestellt wird, auf dessen Gegenseite ein variabler Druck gelegt werden kann. Man wiederholt diesen Versuch so oft und ändert den Druck auf der Hinterseite des Manometers so lange, bis man findet, dafs das Manometer den Ausschlag Null gibt. Wählt man bei demselben Gas bald kleinere bald gröfsere Volumen- und dementsprechend Druckänderungen, so ergibt sich eine Kurve, aus deren Verlauf man das Verhältnis adiabatischer zu isothermer Druckänderung für den Grenzfall einer verschwindend kleinen Volumenänderung ableiten kann. Dieses Verhältnis stellt nach der Theorie den Wert $\varkappa$ dar:

$$\frac{d_p \text{ (adiab.)}}{d_p \text{ (isoth.)}} = \varkappa.$$

Maneuvrier und Fournier[1]) finden so:

Gasart	Luft	CO_2	H_2	C_2H_2
$\varkappa$	1,395	1,298	1,380	1,26

Lummer und Pringsheims Versuche

Eine andere Art der Benutzung des adiabatischen Vorganges zur Bestimmung von $\varkappa$ verdankt man Lummer und Pringsheim.[2]) Sie beruht auf der Auswertung von T_1, T_2, p_1 und p_2 in der adiabatischen Gleichung:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}$$

die eine Umformung des früher gegebenen Ausdruckes darstellt. Lummer und Pringsheim füllen einen 90 l fassenden Behälter mit Gas von bekannter Temperatur und einem bekannten Druck, der den atmosphärischen Druck übertrifft. Durch eine weite Öffnung lassen sie im passenden Augenblick den Überdruck abblasen. Während die älteren Methoden sehr empfindlich gegen eine zu lange Öffnungszeit des Hahnes sind, besteht bei dem Lummer und Pringsheimschen Verfahren der grofse Vorteil, dafs man den Hahn, solange man will, offen lassen kann. Der vollständige Druckausgleich mit der Atmosphäre ist also sicher und der Enddruck der atmosphärische. Alles Gewicht

[1]) Compt. Rend. 123 (1896) 228 u. 124 (1897) 184.

[2]) Lummer und Pringsheim, Wied. Ann. 64 (1898) S. 582.

fällt aber jetzt darauf, die bei der Ausdehnung des Gases in seinem Innern auftretende Abkühlung rasch genug zu bestimmen; um ihren Wert ohne Trübung durch Wärmezufluſs von der Gefäſswand her zu finden. Lummer und Pringsheim lösen diese Aufgabe, indem sie einen Platindraht von der alleräuſsersten Feinheit im Gasinnern anordnen und die Änderung seines elektrischen Widerstandes als Temperaturanzeige benutzen. Makower[1]) hat dieses Hilfsmittel ein wenig modifiziert und benutzt, um das Verhältnis der spez. Wärmen bei Wasserdampf dicht oberhalb 100° zu bestimmen, wobei er sich eines nur 9,3 l fassenden Behälters bediente, nachdem er ermittelt hatte, daſs schon bei dieser Ballongröſse der Einfluſs der Wärmezufuhr von den Wänden gering war. Sein Wert ist den Daten von Lummer und Pringsheim zugefügt.

	$\varkappa$	Temp. °C
Luft	1,4026	ca. 15°
Sauerstoff[2]) . .	1,3977	
Kohlensäure . .	1,2995	
Wasserstoff . .	1,4084	
Wasserdampf . .	$1{,}305 \pm 0{,}002$	ca. 105°

Die Zahlen von Lummer und Pringsheim sind als besonders verläſslich anerkannt.

Versuche von Müller.

Alle bisher beschriebenen Verfahren benutzen eine einmalige adiabatische Veränderung. Um mit der Messung der dabei eintretenden Änderung zurecht zu kommen, ehe der Wärmezufluſs von der Wand den adiabatisch geschaffenen Zustand verändert, bedarf es groſser Ballons und Gasmassen. Um darüber hinwegzukommen, hat Aſsman[3]) vorgeschlagen, eine rasche periodische Veränderung von adiabatischem Verlaufe zu studieren. Müller[4]) hat auf Veranlassung von O. E. Meyer eine groſse Anzahl von Bestimmungen nach Aſsmans Prinzip ausgeführt. Er verwendet ein U-Rohr von ca. 4 cm Durchmesser, welches vorerst an beiden Enden offen ist und etwas Quecksilber enthält. Wird dieses Rohr in der Ebene des U rasch geneigt und wieder aufgerichtet, so gerät das Quecksilber in Schwingungen, deren Dauer Müller mit einer elektrischen Registriervorrichtung auf Tausendstel-Sekunden miſst. Sie dauern in seinem Falle einzeln rund $^1/_2$ sek.

[1]) Phil. Magas. (6) 5 (1903) S. 233.

[2]) Käuflich aus einer Bombe, wohl ca. 9 % N_2 enthaltend.

[3]) Pogg. Ann. 85 (1852) 1.

[4]) Wied Ann. 18 (1883) 95.

Nach etwa 50 Schwingungen kommt das Quecksilber zur Ruhe. Setzt man nun auf jeden Schenkel eine (etwas über 1 l haltende) Glaskugel, in der sich ein Gas befindet, dicht auf, so findet man bei Wiederholung des Versuches die Dauer der Quecksilberschwingungen kleiner. Ursache dafür ist die abwechselnde Zusammenpressung und Ausdehnung der Gase in den Kugeln. Der Unterschied macht bei Müllers Anordnung rund 0,1 sek. aus. Aus diesem (auf Tausendstel-Sekunden genau gemessenen Unterschied) läfst sich das Verhältnis der spez. Wärmen berechnen, wenn die Volumenänderungen adiabatisch verlaufen. Ob dies in der Tat genau der Fall ist, mufs bezweifelt werden. Doch scheinen die Resultate brauchbar zu sein, wenn sie auch diejenigen von Röntgen und von Lummer und Pringsheim an Genauigkeit sicher nicht erreichen.

Alle Versuche wurden zwischen etwa 0° und 50° ausgeführt. Eine Abhängigkeit von der Temperatur bei Kohlensäure (untersucht von 9,6° bis 33,4°) und Ammoniak (untersucht von 10,7 bis 30,1), die von einer sehr scharfen Methode hätte gezeigt werden müssen, fand sich nicht. Bei einigen Dämpfen, die am Schlufs der folgenden Tabelle stehen, wurde sie beobachtet. Dort trat auch Abhängigkeit des Wertes $\varkappa$ vom Druck auf. Folgendes waren die Ergebnisse:

Gasart	Temperaturgrenzen °C	$\varkappa$	Gasart	Temperaturgrenzen °C	$\varkappa$
Luft	10 bis 22	1,405	CH_3Cl	16 bis 17	1,199
O_2	16 » 21	1,402	$CHCl_3$	23 » 39	1,110
CO_2	9,6 » 33,4	1,265	CH_2Cl_2	24 » 42	1,12
HCl	18 » 41	1,398	C_2H_4	15 » 30	1,243
HBr	10 » 38	1,365	CH_3COH	23	1,146 (?)
SO_2	16 » 34	1,256	CH_3CCl_3	44	1,04
H_2S	10 » 40	1,276	C_2H_5Cl	21 bis 30	1,126
CS_2	21 » 40	1,189	$C_2H_4Cl_2$	42	1,086
NH_3	17 » 30	1,262	CH_3OCH_3	6 bis 30	1,113
CH_4	19 » 30	1,316	$C_2H_5OC_2H_5$	22 » 45	1,029

Schallgeschwindigkeit in Gasen.

Die schnellsten adiabatischen Änderungen ruft der Durchgang des Schalls in Gasen hervor. Die Beobachtung der Schallgeschwindigkeit in Gasen ist zudem bei niedrigen wie bei hohen Temperaturen durchführbar. Sie also ist weiterer Anwendung fähig und zudem wohl bequemer in der Durchführung als die bisher besprochenen Methoden zur Bestimmung von $\varkappa$.

Nach der Theorie ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit γ einer longitudinalen Welle von der Elastizität e und der Dichte d des schwingenden Mediums abhängig nach

$$\gamma^2 = \frac{e}{d}.$$

Newton setzte die Elastizität gleich dem Druck p. La Place zeigte, dafs bei adiabatischem Verlauf der Zusammendrückungen und Expansionen die Elastizität durch das Produkt $p\varkappa$ dargestellt wird.

Ersetzt man die Dichtigkeit d bei der Versuchstemperatur und dem Versuchsdrucke durch die Dichtigkeit bei 0^0 (273 abs.) und beim Normaldrucke p_0 von 760 mm Quecksilber, so ist

$$d = d_0 \frac{273}{T} \cdot \frac{p}{p_0}$$

und

$$\gamma^2 = \varkappa \frac{T}{d_0} \cdot \frac{p_0}{273}.$$

Hier hängt d_0 nur von der chemischen Natur des untersuchten Gases ab, $p_0/273$ ist für alle Gase eine gleiche Konstante und lediglich die Werte von $\varkappa$ und T werden durch die Versuchsbedingungen bestimmt. Kennt man $\varkappa$, so gewinnt man aus der Bestimmung der Schallgeschwindigkeit die Kenntnis der Temperatur. Ein Apparat zur Messung der Schallgeschwindigkeit stellt dann ein akustisches Thermometer dar. Kennt man T, so entnimmt man der Messung der Schallgeschwindigkeit die Kenntnis von $\varkappa$. Die Formel gilt zunächst nur für Ausbreitung des Schalls im unbegrenzten Gasraum. In Röhren ruft die Reibung des Gases an der Gefäfswand und der Wärmeaustausch des Gases bei den Kompressionen und Dilatationen mit der Gefäfswand Störungen hervor, deren Theorie Helmholtz und Kirchhoff entwickelt haben. Die Beobachtung hat im Einklang mit der Theorie gezeigt, dafs diese Störungen um so kleiner werden, je weiter die Röhren und höher die Schwingungszahlen der benutzten Töne werden. Dies gilt besonders, wenn die Verdünnung der Gase nicht zu stark ist. Röhren von 3 cm Durchmesser zeigen nur unmerkliche Abweichungen von den Erscheinungen im freien Gasraum.[1])

[1]) Literatur und neue Versuche siehe bei Sturm [Drudes Ann. 14 (1904) 823], vgl. ferner Violle's Bericht über die Schallgeschwindigkeit [Rapports presentées au congrès international de Physique. Paris 1900. Bd. I, S. 228.]

Dulongs Versuche.

Dulong[1]) vermochte zuerst aus den akustischen Erscheinungen brauchbare Werte für $\varkappa$ abzuleiten. Er benutzte einen älteren Gedanken, indem er die Tonhöhen bestimmte, die eine Pfeife gab, wenn sie in verschiedenen Gasen angeblasen wurde. Die Schwingungszahlen der erhaltenen Töne sind den Schallgeschwindigkeiten proportional. Aus der Kenntnis der Temperatur und der auf 0^0 und 760 mm bezogenen Gasdichte kann man danach alsbald $\varkappa$, bezogen auf Luft als Vergleichsgas, berechnen. Den Wert von $\varkappa$ für Luft entnimmt Dulong den direkten Messungen über die Schallgeschwindigkeit in freier Luft. Nach demselben Prinzip hat Masson[2]) eine gröfsere Anzahl von Werten bestimmt. Sie sind später in Zusammenstellung mit denen von Wüllner angegeben.

Die Benutzung der Pfeifentöne zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit ist immer mit einer kleinen vom Einflufs des Mundstückes herrührenden Unsicherheit behaftet.

Kundts Verfahren.

Sie ist deshalb allgemein zugunsten der Methode von Kundt[3]) verlassen worden, welche direkt die Messung der Wellenlängen mit dem Mafsstabe gestattet. Kundt erzeugt stehende Schallwellen in einem Rohre, welches ein wenig eines feines Staubes enthält. Der Staub sammelt sich in dem »Wellenrohre« an den Schwingungsknoten, die je $^1/_2$ Wellenlänge voneinander abstehen. Ist λ die halbe Wellenlänge und x die Anzahl der halben Schwingungen, die der Ton sekundlich macht, so ist

$$\gamma = \lambda x$$

und folglich

$$\lambda^2 = \varkappa \frac{T}{d_0} \cdot \frac{p_0}{273} \cdot \frac{1}{x^2}.$$

Kundt vergleicht nun stets die Wellenlänge in einem Gase mit der in Luft von gewöhnlicher Temperatur bei Benutzung desselben Tongebers, also bei gleicher Schwingungszahl x.

Damit folgt, wenn der Index L auf Luft hinweist,

$$\frac{\lambda_2}{\lambda^2_{(L)}} = \frac{\varkappa}{\varkappa_{(L)}} \cdot \frac{T}{T_{(L)}} \cdot \frac{d_{0(L)}}{d_0}.$$

Durch Verwendung hoher Töne macht man die Wandstörungen bedeutungslos und erhält auf einer mäfsigen Strecke eine gröfsere Zahl von Knotenpunkten, deren mittlerer Abstand sehr genau bestimmbar ist.

[1]) Dulong, Pogg. Ann. 16 (1829), 438, Ann. Chim. Phys. 41, 113.
[2]) Masson, Ann. chim. phys. 53 (1853), 277.
[3]) Pogg. Annalen. 135, 337 u. 527 (1868).

Wüllners Versuche.

Wüllner[1]) hat nach dieser Staubfigurenmethode bei 100° und bei 0° eine Reihe von Werten bestimmt, die nach seiner eigenen Zusammenstellung neben denen von Dulong und Masson aufgeführt seien.

Gasart	Dulong	Masson	Wüllner 0°	Wüllner 100°
Luft	1,405	1,405	1,40526	1,40513
Sauerstoff	1,402	1,405	—	—
Stickstoff	—	1,405	—	—
Wasserstoff	1,394	1,405	—	—
Kohlenoxyd	1,410	1,413	1,4032	1,3970
Kohlensäure	1,326	1,277	1,3113	1,2843
Stickoxydul	1,331	1,270	1,3106	1,2745
Ammoniak	—	1,304	1,3172	1,2791
Äthylen	1,228	1,260	1,2455	1,1889
Stickoxyd	—	1,394	—	—
Grubengas	—	1,319	—	—
Schwefeldioxyd	—	1,248	—	—
Chlorwasserstoff	—	1,392	—	—
Schwefelwasserstoff	—	1,258	—	—

Bei den Wüllnerschen Zahlen ist die vierte und vollends die fünfte Dezimale unsicher.

Capstiks Versuche.

Eine grofse Anzahl analoger Bestimmungen nach der Staubfigurenmethode hat Capstick[2]) ausgeführt. Er fand:

Gasart	Formel	$\varkappa$	Gasart	Formel	$\varkappa$
Methan	CH_4	1,313	Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	1,137
Chlormethyl	CH_3Cl	1,279	Äthylen	C_2H_4	1,134
Brommethyl	CH_3Br	1,274	Vinylbromid	C_2H_3Br	1,264
Jodmethyl	CH_3J	1,286	Allylchlorid	C_3H_5Cl	1,198
Äthan	C_2H_6	1,182	Allylbromid	C_3H_5Br	1,137
Chloräthyl	C_2H_5Cl	1,187	Ameisensäure-äthylester	$HCOO_2CH_5$	1,145
Bromäthyl	C_2H_5Br	1,188	Essigsäure-methylester	CH_3COOCH_3	1,124
Propan	C_3H_8	1,130	Schwefelwasserstoff	SH_2	1,137
n. Propylchlorid	C_3H_7Cl	1,126	Kohlensäure	CO_2	1,340
iso Propylchlorid	C_3H_7Cl	1,127	Schwefelkohlenstoff	CS_2	1,308
iso Propylbromid	C_3H_7Br	1,131	Siliciumtetrachlorid	CCl_4	1,129
Methylenchlorid	$C_2H_2Cl_2$	1,219			
Chloroform	$CHCl_3$	1,154			
Kohlenstofftetrachlorid	CCl_4	1,130			

[1]) Wied. Ann. 4 (1878) 321; berichtigte Angaben in Wüllner Handb. der Physik. 5. Aufl. Bd. 2 S. 553.

[2]) London Phil. Trans. 185 (1894) 34 und Trans. Royal. Soc. Lon. 57 (1895) 323.

Staubfiguren bei hoher Temperatur.

Die Staubfigurenmethode gestattet die Messung der Wellenlänge noch bei mehreren hundert Graden.

Kundt und Warburg[1]) haben das Verfahren in einer berühmten Untersuchung verwendet, um gegen 300° die Gröfse $\varkappa$ für Quecksilberdampf zu ermitteln. Die Versuchsanordnung versteht sich leicht an der Hand der Figur 8. Strecker[2]) hat sie später benutzt, um das Verhältnis der spez. Wärmen für Joddampf, Bromdampf, Chlorgas und eine Reihe von Verbindungen

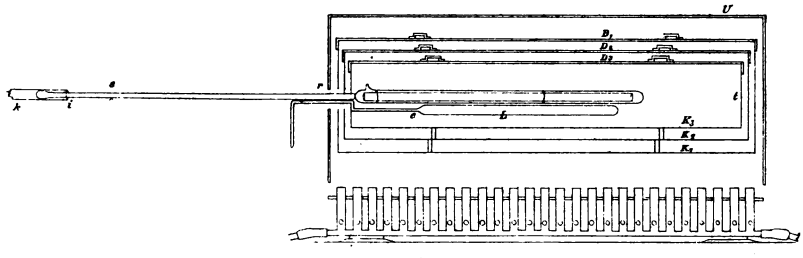

Fig. 8.

dieser Stoffe zu ermitteln. Man erkennt ein beidseitig geschlossenes, ca. 1 m langes Glasrohr (das »tönende« Rohr), welches bei s (30 cm von seinem linken Ende) festgeklemmt ist. Sein rechtes Ende ist mit einem 3 cm weiten geschlossenen Glasrohr (»Wellenrohr«) fest verbunden, in dem das untersuchte Gas nebst etwas Kieselsäurestaub sich befindet. In diesem Wellenrohr befindet sich ein zweites beiderseitig offenes Rohr, in welchem die Wellenfiguren sich ausbilden, die in dem äufseren Rohre wegen störender Glasschwingungen sich nicht befriedigend herstellen. Das linke Ende des tönenden Rohres ragt bei i in ein an der anderen Seite zugestöpseltes langes Glasrohr (Vergleichsrohr) hinein, in dem sich Luft und etwas Lycopodiumpulver befindet. Der Heizapparat, in dem das Versuchsrohr sich befindet, stellt ein grofses, durch eine Reihe von Bunsenbrennern erwärmtes Luftbad dar, zu dessen Konstruktion drei ineinander gesetzte Metallrinnen K_1, K_2, K_3 mit Deckeln D_1, D_2, D_3 verwendet sind. Durch die Endwände bei r und t werden Thermometer eingeführt. Neben dem Wellenrohre (in der Figur darunter) befindet sich das Gefäfs L eines Luftthermometers mit dünnem Stil e. Das tönende Rohr wird rechts von s mit einem feuchten

[1]) Pogg. Ann. 157 (1875) 353.
[2]) Wied. Ann. 13 (1881) 20, 17 (1882) 85.

Tuch gerieben, so dafs ein hoher Longitudinalton entsteht, der die Luft im Vergleichsrohre und das Gas im Wellenrohre in stehende Schwingungen versetzt, deren Wellenlängen an der Anordnung des Lycopodiumsamen bzw. der Kieselsäure erkannt werden. Die Kenntnis von $\varkappa$ für die Luft bei gewöhnlicher Temperatur entnehmen Kundt und Warburg wie Strecker den früher erwähnten Versuchen Röntgens. Bei der Ausführung bereitet die genaue Messung der Wellenlängen im Versuchsrohre häufig einige Schwierigkeit. Zu berücksichtigen ist, dafs das Glas des Versuchsrohres sich beim Abkühlen kontrahiert, wodurch die Knotenpunkte des Kieselsäurestaubes, deren Abstand man mifst, etwas näher und die Wellen mithin etwas kürzer erscheinen.

Streckers Versuche.

Strecker fand folgende Werte[1]):

Chlor	Brom	Jod	Chlorjod	Bromjod	Chlorwasserstoff	Bromwasserstoff	Jodwasserstoff
1,323	1,293	1,294	1,317	1,33	1,394	1,431	1,397

Akustische Methode der Messung von $\varkappa$.

Bei hohen Temperaturen, wo das Glas nicht mehr verwendbar ist, mufs man mangels eines durchsichtigen Rohrmaterials — Quarz dürfte bei den grofsen Dimensionen schwer in passenden Formen zugänglich sein — darauf verzichten, die Knotenabstände sichtbar und damit am Komparator mefsbar zu machen. Die akustische Beobachtung der Wellenlänge ist indessen, wenigstens für Luft, in neuerer Zeit zweimal bis fast 1000° C durchgeführt worden.

In beiden Fällen wurden Anordnungen benutzt, deren Prinzip Quincke angegeben hat.

Ist ein einseitig geschlossenes Rohr von stehenden Schallwellen erfüllt, so liegt am geschlossenen Rohrende ein Schwingungsbauch. Eine Viertelwellenlänge davon entfernt befindet sich ein erster Knotenpunkt, abermals eine Viertelwellenlänge weiter ein neuer Schwingungsbauch und so fort. Ein Höhrrohr, das man

[1]) Streckers Wert für Chlor ist fast genau identisch mit dem Werte, den Martini [Phil. Mag. (5) 39 (1895), 143 und Beiblätter Wied. Ann. (1881) 565] bei 0° gleichzeitig und nach einer anderen Methode gefunden hat. Dieser Wert war $\varkappa = 1{,}327$. Martinis Methode bestand darin, die Rohrlängen zu bestimmen, bei denen mit Gasen gefüllte Röhren in Resonanz stehen. Diese Rohrlängen verhalten sich wie die Schallgeschwindigkeiten in den Gasen. Die Versuche wurden auch auf CO_2 und N_2O ausgedehnt (Beibl. Wied. Ann. l. c.).

in dem Versuchsrohr fortschiebt, erlaubt, diesen Wechsel von Bäuchen und Knoten zu erkennen. Diese Verhältnisse benutzt Quincke bei seinem akustischen Thermometer.

Quinckes akustisches Thermometer. Quinckes akustisches Thermometer[1]) besteht aus zwei geraden Rohren, der weiteren Interferenzröhre und dem engeren Hörrohr. Das Interferenzrohr von 40—150 cm Länge und 1—5 cm Durchmesser ist am einen Ende geschlossen. In dasselbe wird das aus Glas, Metall oder Ton bestehende Höhrrohr eingeschoben, das 1—2 m Länge, 4—6 mm lichte Weite und 0,75 bis 1,5 mm Wandstärke hat. Das Hörrohr ist beidseitig offen. Sein eines Ende ist durch einen Kautschukschlauch von 1,2 m Länge, 5 mm innerem Durchmesser und 2 mm Wandstärke mit dem Ohr des Beobachters durch Einstecken in den äufseren Gehörgang fest verbunden. Man stellt das offene Ende des Resonatorkastens einer Stimmgabel vor der Mündung des Interferenzrohres auf, schiebt das Höhrrohr so tief als möglich darein ein, legt neben das Hörrohr eine Millimeterteilung und zieht das Höhrrohr allmählich heraus. Minima und Maxima wechseln, so oft man um eine Viertelwellenlänge fortrückt. Man findet also auf diese Art den Abstand zweier Knotenpunkte, den Kundt und Warburg an den Staubfiguren mit dem Auge bestimmen, mit dem Ohr.

Stevens' Versuche. Bei gewöhnlicher Temperatur liefert die Methode gute Werte. Bei hoher Temperatur wird die Beobachtung schwierig.

Stevens findet auf diese Art für Luft

bei	0^0	100^0	950^0 C
$\varkappa$	1,4006	1,3993	$1{,}34 \pm 0{,}01$

Das Verhältnis der Zahlen für 0^0 und 100^0 ist sicherer als diese Zahlen selbst. Sie sind auf vier Stellen angegeben, um die Abnahme von 0,1 %, welche $\varkappa$ von 0^0 bis 100^0 zeigt, zum Ausdruck zu bringen. Nach Kalähne[2]) ist Stevens Temperaturmessung bei 950^0 um etwa 27^0 C falsch und $\varkappa$ darum um 0,03 zu klein ausgefallen.

Es ist ein erheblicher Mifsstand beim akustischen Thermometer, dafs man einen länger anhaltenden Stimmgabelton braucht. Einen solchen gibt aber nur eine ziemlich langsam schwingende Gabel. Mit der langsamen Schwingung aber werden namentlich

[1]) Wied. Ann. 63 (1897) 66.

[2]) Drudes Annalen 11 (1903) S. 231.

bei hoher Temperatur die Wellen sehr lang, und es ist dann erforderlich, sehr lange und sehr genau auf derselben Temperatur befindliche Interferenzröhren anzuwenden, was Schwierigkeiten bereitet. Zur Erläuterung sei angeführt, dafs, entsprechend den angewandten Tönen, Kundt und Warburg im Quecksilberdampf für die halbe Wellenlänge 2 cm, Wüllner in Luft 6,5 cm, Stevens in Luft bei 950° aber rund 60 cm fanden.

Kalähnes Versuche.

Kalähne[1]) hat sich danach der ebenfalls auf Quincke zurückgehenden, von Seebeck[2]) und Low[3]) ausgebildeten »Resonanzmethode« bedient. Das Prinzip derselben ist das folgende.

In einer geraden, beidseitig offenen Röhre ist ein Stempel verschiebbar, der den Rohrquerschnitt nahezu ausfüllt und so eine Luftsäule von variabler Länge abschliefst, die von der Mündung des Rohres bis zum Stempel reicht. Die Membran eines vor der Öffnung des Rohres aufgestellten Telephons macht, durch einen intermittierenden Strom bewegt, etwa 1000 Schwingungen in der Sekunde, die in das Versuchsrohr eintreten und die Luftsäule in demselben in stehende Schwingungen versetzen. Bei bestimmter Lage des Stempels, die jedesmal um eine halbe Wellenlänge verschieden ist, erhält man scharf ausgeprägte Maxima des Mitschwingens, die man am besten in der Art beobachtet, dafs man von einer nahe der Rohrmündung gelegenen Öffnung einen Schlauch zum Gehörgang des Beobachters führt. Man setzt in diesen Schlauch zweckmäfsig eine Quinckesche Interferenzröhre, welche den Grundton und die tieferen Obertöne auslöscht und nur einen hohen Oberton übrig läfst, dessen Maxima besonders scharf bestimmbar sind.

Auch diese Anordnung ist nach Kalähnes Erfahrungen um so schwieriger zu handhaben, je höher die Temperatur ist. Bis 450° C fand Kalähne bei Luft keine nachweisbare Änderung von $\varkappa$ mit der Temperatur. Bei höherer Temperatur findet er wie Stevens, dafs $\varkappa$ kleiner wird, doch in schwächerem Mafse als Stevens ermittelt hat. Denn $\varkappa$ sinkt nach ihm bei 900° nicht auf 1,34, sondern nur auf 1,39, d. h. es nimmt nur um 0,6 bis 0,7 % seines Wertes bei gewöhnlicher Temperatur ab.

[1]) Drudes Annalen 11 (1903) S. 231.
[2]) Seebeck, Pogg. Ann. 139 (1870) 104.
[3]) Low, Wied. Ann. 52 (1894) 641.

Zur Erläuterung der Anwendungen, welche das Verfahren gefunden hat, seien noch die Werte angeführt, die Webster Low, welcher die Methode in etwas anderer Art und nur bei gewöhnlicher Temperatur benutzte, für verschiedene Gase fand: Versuche von Low.

Gasart	K
Luft	1,3968
CO_2	1,2914
Ätherdampf .	1,0244
(Wasserstoff .	1,3604)

Die Wasserstoffzahl ist ungenau.

Die zuletzt besprochenen akustischen Formen sind nicht nur schwierig in der Handhabung, sondern auch beschränkt in der Anwendung, da sie offene Röhren benutzen, die bei hoher Temperatur schwer mit anderen Gasen als Luft gefüllt zu halten sind. Ein Fortschritt läfst sich von der erst angekündigten Methode von Thiesen und Steinwehr[1]) hoffen, bei welcher die Anzahl der sekundlichen Impulse bestimmt wird, die erforderlich sind, um einen geschlossenen, mit dem Versuchsgase gefüllten Behälter bei gegebener Temperatur zum Ansprechen zu bringen. Versuche von Thiesen und Steinwehr.

Die vorstehende Übersicht umfafst nicht alle Arbeiten experimenteller Natur auf diesem Gebiet, doch wird sie ein vollständiges Bild von den Methoden gewähren, welche zur Bestimmung der spez. Wärmen verfügbar sind.

Sichtlich ist alles, was hohe Temperaturen angeht, auf diesem Gebiete noch im Flusse. Der zwanzigjährige Stillstand, welcher nach den Explosionsversuchen Mallards und Le Chateliers bzw. Berthelots und Vieilles in der Bestimmung der spez. Wärme der Gase bei hoher Temperatur eingetreten ist, ist erst in den letzten Jahren, wie die Arbeiten von Langen, Stevens und Kalähne, Holborn und Austin und von Thiesen und Steinwehr lehren, einem regeren Interesse gewichen.

Wir haben am Ende der vierten Vorlesung die Möglichkeit beleuchtet aus Gleichgewichtsmessungen die spez. Wärmen für hohe Temperaturen abzuleiten. Die von Holborn und Austin erweiterte Regnaultsche Methode und die Bestimmung von Explosionsdrucken dürften mit jenem chemischen Wege zusammen am meisten Aussicht bieten, genaue Werte zu finden.

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 23 (1903) 114 und 24 (1904) 133.

VII. Vorlesung.

Bestimmung von Gasgleichgewichten nebst theoretischen und technischen Betrachtungen über zugehörige Fragen.

Die Betrachtungen dieses letzten Abschnittes sollen Verhältnissen gewidmet werden, die bei Gleichgewichtsbestimmungen, namentlich bei hohen Temperaturen, von Bedeutung sind. Auch wird sich dabei Gelegenheit geben, auf manche technischen und theoretischen Fragen einzugehen, welche bisher nicht behandelt wurden. Eine genauere Beschreibung des Handwerkszeugs, dessen man sich zur Ausführung von Gleichgewichtsbestimmungen bedient hat oder bedienen kann, wird hingegen nur insoweit stattfinden, als es sich um neue und noch weniger bekannte Hilfsmittel handelt.

Einen Gleichgewichtszustand zwischen Gasen können wir auf verschiedene Weise näher untersuchen.[1])

Physikalische Hilfsmittel zur Bestimmung von Gasgleichgewichten.

Wenn bei der Reaktion, die zum Gleichgewichte führt, eine Veränderung der Molekülzahl stattfindet, wie z. B. bei den Reaktionen

$$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3,$$

so können wir Dichtebestimmungen ausführen, um die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung zu ermitteln. Für diesen Weg haben wir in der V. Vorlesung mehrere Beispiele kennen

[1]) Die physikalischen Untersuchungen des Gleichgewichtszustandes mit Hilfe der Dichtebestimmung sind auf das ausführlichste mit ausgedehnten Literaturangaben bei Karl Windisch (Bestimmung des Molekulargewichts Berlin 1892) abgehandelt.

gelernt. Ändert sich, wie im Falle der Stickstofftetroxydspaltung, die Farbe, so kann man, wie Salet[1]) getan hat, das Gasgleichgewicht auch colorimetrisch untersuchen. Eine dritte Möglichkeit verwirklichten die Brüder Natanson[2]), indem sie die Schallgeschwindigkeit in dem Gemisch von Stickstoffdioxyd und Stickstofftetroxyd nach der Kundtschen Methode der Staubfiguren untersuchten und aus deren Änderung bei zu- und abnehmendem Drucke den Dissoziationszustand ableiteten.

Chemische Gleichgewichtsbestimmung.

Physikalische Mittel dieser Art ändern den Gleichgewichtszustand nicht. Chemisch-analytische Eingriffe hingegen sind nicht ausführbar, ohne das Gleichgewicht zu stören. Denn wenn wir etwa durch Absorption einen Gasbestandteil der Gleichgewichtsmischung entziehen, so werden die andern Stoffe ihn nachzubilden bestrebt sein. Erfolgt diese Nachbildung mit irgend merklicher Geschwindigkeit, so liefert unsere analytische Bestimmung ein wertloses Resultat. Denn wir finden dann nicht die Menge des gesuchten Stoffes, welche beim Gleichgewichte vorhanden war, sondern noch eine weitere Menge, die sich während unseres analytischen Eingriffs aus den anderen Reaktionsteilnehmern nachgebildet hat. Der analytische Eingriff setzt also voraus, dafs die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts »gelähmt« ist.

Lähmung von Gleichgewichten.

Es gibt viele Fälle, in denen ein Gasgleichgewicht sich sehr langsam herstellt. So hat z. B. Bodenstein fast $5^1/_2$ Monate lang Jod und Wasserstoff aufeinander bei 283° einwirken lassen, um das schon zuvor bei 150° höherer Temperatur nahezu hergestellte Gleichgewicht vollständig zu erreichen. Es ist klar, dafs man in einem solchen Fall keine merkliche Änderung in der Zusammensetzung zu befürchten hat, wenn man die Gasmasse leidlich rasch auf gewöhnliche Temperatur abkühlt. Hat man aber das System einmal auf gewöhnliche Temperatur gebracht, so ist die Lähmung der Reaktion vollständig, und man kann die einzelnen Bestandteile der Gasmischung durch chemisch-analytische Operationen bestimmen. Diese Lähmung der Reaktion durch Abkühlen läfst sich aber nicht immer durchführen. Einmal gibt es Gleichgewichte, für welche die Stickstofftetroxydspaltung ein Beispiel ist, welche solange eine grofse Einstellungsgeschwindigkeit zeigen als die beteiligten Stoffe überhaupt gas-

[1]) Compt. Rend. 67 (1868) 488.
[2]) Wied. Ann. 24 (1885) 454.

förmig bleiben. Diejenigen Gleichgewichte anderseits, deren Einstellung bei gewöhnlicher Temperatur völlig gelähmt ist und bei mittlerer Temperatur langsam erfolgt, werden bei genügender Erhitzung sehr rasch beweglich.

Geschwindigkeit der Gasreaktion.

Wir wollen diese Geschwindigkeitsverhältnisse am Beispiele des Jodwasserstoffgleichgewichts näher betrachten.

Nach den Grundsätzen der Massenwirkung ist die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt durch die Differenz der Mengen, welche sich in der Zeiteinheit bilden und zerfallen. Die Bildung des Jodwasserstoffs aus Jod und Wasserstoff nach

$$J_2 + H_2 \longrightarrow 2\,JH$$

können wir durch die Abnahme der Jodkonzentration C_{J_2} messen, welche in der Zeiteinheit erfolgt. Wir erhalten dafür

$$-\frac{d\,C_{J_2}}{d\,t} = k' C_{J_2} \cdot C_{H_2}$$

wo C_{H_2} die Wasserstoffkonzentration und k' jene Änderung bedeutet, welche die Jodkonzentration in der Zeiteinheit erfahren würde, wenn wir durch Zufuhr von Wasserstoff während der Reaktion dafür sorgten, dafs das Produkt $C_{J_2} \cdot C_{H_2}$ den Wert eins dauernd bewahrte. k' heifst die Geschwindigkeitskonstante der Jodwasserstoffbildung. Die Gegenreaktion

$$2\,JH \longrightarrow J_2 + H_2$$

kann ebenso dargestellt werden durch

$$+\frac{d\,C_{J_2}}{d\,t} = k''\,C^2_{JH}.$$

Hier ist k'' die Geschwindigkeitskonstante des Jodwasserstoffzerfalls. Beide Reaktionen laufen gegeneinander und verursachen die Änderung:

$$\frac{d\,C_{J_2}}{d\,t} = k'\,C_{J_2} \cdot C_{H_2} - k''\,C^2_{JH}.$$

Ist das Gleichgewicht erreicht, so ist die Änderung

$$\frac{d\,C_{J_2}}{d\,t} = 0$$

und

$$k'\,C_{J_2} \cdot C_{H_2} = k''\,C^2_{JH}$$

oder

$$\frac{k'}{k''} = \frac{C^2_{JH}}{C_{J_2} \cdot C_{H_2}}.$$

Wir haben früher den Ausdruck

$$\frac{C_{JH}}{C_{J_2} \cdot C_{H_2}} = K$$

die Gleichgewichtskonstante des Umsatzes genannt. Wir entnehmen den vorstehenden Formeln:

$$K = \left(\frac{k'}{k''}\right)^{1/2}$$

Geschwindigkeit der Jodwasserstoffbildung und des Jodwasserstoffzerfalls.

Bodenstein (l. c.) hat die Werte der Geschwindigkeitskonstanten gemessen. Er fand für die Konstante der Bildungsgeschwindigkeit k' und für diejenige der Zersetzungsgeschwindigkeit k'':

° C	k'	k''
508	3,58	$1{,}059 \cdot 10^{-1}$
443	$3{,}75 \cdot 10^{-1}$	$0{,}670 \cdot 10^{-2}$
427	$1{,}72 \cdot 10^{-1}$	$0{,}31 \cdot 10^{-2}$
410	$6{,}59 \cdot 10^{-2}$	$0{,}137 \cdot 10^{-2}$
393	$3{,}79 \cdot 10^{-2}$	$0{,}588 \cdot 10^{-3}$
374	$1{,}40 \cdot 10^{-2}$	$0{,}230 \cdot 10^{-3}$
356	$6{,}76 \cdot 10^{-3}$	$0{,}809 \cdot 10^{-4}$
326	$1{,}46 \cdot 10^{-3}$	$0{,}326 \cdot 10^{-5}$
302	$3{,}53 \cdot 10^{-4}$	$0{,}942 \cdot 10^{-6}$
283	$1{,}19 \cdot 10^{-4}$	

Die Konstanten, welche den Geschwindigkeiten und mithin den Umsatzmengen unter vergleichbaren Verhältnissen entsprechen, wachsen also bei der Temperatursteigerung um 200° um das Zehntausendfache. Das entspricht einer verbreiteten Gesetzmäfsigkeit, nach der eine Temperaturerhöhung um 10° die Geschwindigkeit der Reaktionen zu verdoppeln pflegt. Unsere Abkühlungsmittel sind aber natürlichen Beschränkungen unterworfen. Gehen wir also mit der Temperatur über gewisse, von Fall zu Fall wechselnde Grenzen hinaus, so werden wir nicht verhindern können, dafs sich während der Abkühlung ein gewisser Umsatz der Stoffe vollzieht, ehe die Lähmung der Gleichgewichtseinstellung eintritt. Die Gasmasse, welche wir dann untersuchen, wird nicht mehr dem Gleichgewichte bei der höchsten Temperatur, sondern dem bei einer niederen entsprechen, bei welcher die Gleichgewichtseinstellung »hängen geblieben« ist.

Graphische Darstellung der Geschwindigkeitseinflüsse.

Wir können diese Überlegung auch graphisch darstellen, indem wir einen jener Fälle ins Auge fassen (Seite 85), bei denen die Gleichgewichtskonstante mit steigender Temperatur fällt.

Wir wollen den Gang der Gleichgewichtskonstante durch eine willkürliche — ausgezogene — Linie darstellen. In dem Temperaturgebiet *a b* werden wir das Gleichgewicht und damit dessen Konstante *K* richtig bestimmen. Gehen wir über die Temperatur hinaus, zu welcher *b* gehört, so finden wir für *K* durch die punktierte Linie dargestellte zu hohe Werte, weil unsere Abkühlungsgeschwindigkeit zu gering ist, um das Gasgemisch unverändert »festfrieren« zu lassen. Sinkt die Temperatur unter den zu *a* gehörigen Wert, so erreichen wir das Gleichgewicht nicht mehr, weil die Einstellungsgeschwindigkeit zu klein ist. Wir finden dann irgendwelche Werte in dem punktierten Gebiet, je nach der Zusammensetzung unserer Ausgangsmischung.

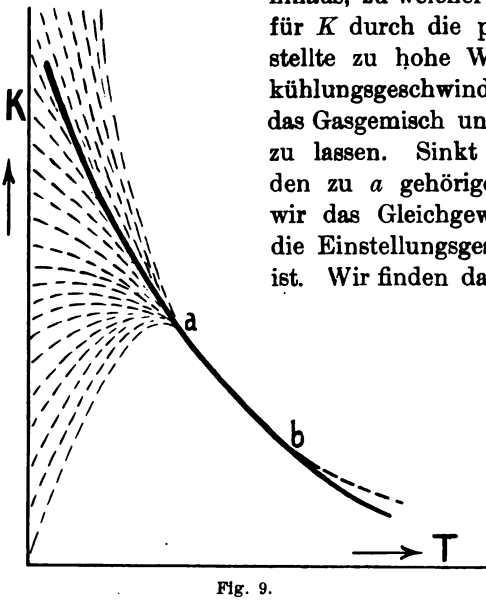

Fig. 9.

Über die Verhältnisse in diesem punkterten Gebiet sind die Meinungen geteilt. Für gewöhnlich wird angenommen, dafs wir, je länger wir zuwarten, um so näher den — durch die ausgezogene Kurve dargestellten — Gleichgewichtswerten liegenden Zahlen finden.

Falsche Gleichgewichte und passive Widerstände.

Es sind aber gelegentlich (siehe Jouniauxs Seite 73 Anm. erwähnte Untersuchung) Beobachtungen gemacht worden, nach denen man ziemlich rasch bis zu einem gewissen Abstande vom Gleichgewichtswerte kommt und dann auch bei langem Zuwarten nicht weiter gelangt. Diese Beobachtung wird namentlich von französischen Gelehrten im Sinne einer von Duhem vertretenen Auffassung so ausgelegt, dafs ein »falsches« Gleichgewicht eingetreten ist, welches nicht nur als eine Phase sehr langsamen Reaktionsablaufes, sondern als ein wirklicher Reaktionsstillstand zu betrachten ist. Man verdeutlicht sich den Unterschied der Auffassung leicht durch den Vergleich mit der Bewegung schwerer Massen auf einer Fläche von abnehmender Schiefe. Die gewöhnliche Vorstellung geht dann dahin, dafs der Reaktionsablauf im punktierten Gebiet dem Hinabrinnen

einer zähen Flüssigkeit zu vergleichen ist, das sich um so mehr verlangsamt, je mehr die Neigung der Fläche abnimmt, aber doch nicht aufhört bevor die Flüssigkeit den tiefsten Punkt erreicht hat. Nach der Vorstellung von Duhem liegen hingegen die Verhältnisse dem Hinabrutschen eines festen Materials analog, welches bekanntlich nur so lange erfolgt, wie der Böschungswinkel einen bestimmten Wert hat, und dann aufhört. In beiden Fällen ist zu denken, dafs eine Temperatursteigerung einer Zunahme der Neigung entspricht. Bei höheren Temperaturen wird deshalb auf alle Fälle echtes Gleichgewicht erreicht. Während die Existenz der falschen Gleichgewichte in diesem Sinne zweifelhaft ist, darf sie in einem anderen als gewifs gelten. Denn während keineswegs allgemein anerkannt ist, dafs eine einmal eingeleitete Reaktion freiwillig zu einem echten Stillstand gelangen kann, bevor das Gleichgewicht erreicht ist, ist anderseits darüber kein Zweifel, dafs der Reaktionsbeginn dort, wo er nach den chemischen Kräften erwartet werden sollte, oft ausbleibt. Nennt man also den Zustand des Phosphors, der in reinem Sauerstoff von atmosphärem Druck sich nicht ändert, obwohl er mit verdünntem Sauerstoff leicht reagiert, oder den Zustand des Chlorknallgases bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln, woselbst jede Vereinigung ausbleibt, ein falsches Gleichgewicht, so gibt es sehr viele unter diesen Begriff gehörige Fälle. Aber diese nicht den Fortgang, sondern den ersten Eintritt der Reaktion betreffenden Beobachtungen dürften vorerst zweckmäfsig als eine besondere Klasse angesehen werden. Man kann sie dann — mit einem Ostwaldschen Gedanken — in Vergleich setzen zu der Tatsache, dafs Wasser aus einem frei hängenden tiefen Gefäfse nicht auf den Erdboden hinabrinnt, weil es zunächst über den Rand des Gefäfses klettern müfste. Der Rand stellt einen »passiven« Widerstand dar. Im selben Sinne kann man »passive« Widerstände im chemischen Vergleichsfalle vermuten, deren Wesen man etwa mit van't Hoff[1]) darin begründet sehen kann, dafs dem Umsatz eine Molekularorientierung vorangehen mufs.

Rückkehr zur graphischen Darstellung der Geschwindigkeitsverhältnisse.

Die Lage der Punkte *a* und *b* in Fig. 9 hängt offenbar nicht nur von der Natur der betrachteten Reaktion, sondern auch wesentlich von der Versuchsanordnung ab, die wir wählen. Devilles Verfahren (Seite 140) Flammengase in ein Wasserrohr

[1]) Vorlesungen über theoretische Chemie. II. Aufl. 1901. Erstes Heft. S. 208, 209, 223.

schlagen zu lassen, schiebt z. B. *b* zu hohen Temperaturen hinaus, weil es eine sehr plötzliche Abkühlung bedeutet. Bodensteins monatelange Beobachtung jodwasserstoffgefüllter Glaskugeln rückt *a* zu relativ tiefen Temperaturen hinab, weil bei dieser langen Versuchszeit sehr kleine Reaktionsgeschwindigkeiten zur Erreichung des Gleichgewichtes genügen. Die Erhitzung einer Gasmasse in geschlossenen Gefäfsen ist anderseits nicht geeignet, das Gleichgewicht der Gase bis zu sehr hohen Temperaturen zu verfolgen. Denn solche Gefäfse können schwer rasch genug abgekühlt werden. Deshalb kam Bodenstein bei der Jodwasserstoffspaltung nicht über 508° hinaus. Die Erhitzung strömender Gase aber gestattet uns nicht, *a* zu den tiefen Temperaturen hinabzuverlegen, die wir mit ruhendem Gas in geschlossenen Gefäfsen erreichen.

Katalytische Einflüsse.

Diese Betrachtungen gelten für die Umsetzung ohne Zuhilfenahme katalytischer Einflüsse. Verfügen wir über einen festen Stoff, welcher die Gasreaktion wesentlich beschleunigt, so können wir nicht nur die Temperaturgrenze *a* wesentlich hinabdrücken, sondern wir gewinnen zugleich einen bedeutenden Vorteil hinsichtlich des Abkühlungsverfahrens. Denn wenn wir uns in jenem Temperaturgebiet halten, in welchem die Reaktionsgeschwindigkeit der Gase ohne Zuhilfenahme eines Katalysators sehr klein, in Berührung mit dem Katalysator aber sehr grofs ist, so friert das Gleichgewicht bei konstanter Temperatur in dem Augenblicke fest, in welchem die Gase den Kontakt mit dem Katalysator verlieren. Wir haben Beispiele dafür in dem Verhalten eines Gemenges von Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff und von Stickstoff und Wasserstoff. Schwefeldioxyd und Sauerstoff bilden bei 450° an fein verteiltem Platin leicht bis zum Gleichgewichte Schwefeltrioxyd. Das Gemenge von Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff aber wird äufserst träge im Umsatz, sobald es sich bei dieser Temperatur vom Platin entfernt. Ebenso wird gegen 1000° am fein verteilten Eisen eine Ammoniakbildung aus den Elementen bis zum Gleichgewichte leicht erreicht, während das Gasgemisch bei derselben Temperatur nur sehr langsam veränderlich ist, wenn der Katalysator fehlt.

Genauer betrachtet, sind alle festen Stoffe auf die Umsetzungen der Gase von beschleunigender Einwirkung. Im freien Gasraum gehen die Umsetzungen stets relativ am langsamsten. Zwischen den festen Stoffen bestehen aber die gröfsten Unterschiede der katalytischen Wirksamkeit.

Wesen der katalytischen Wirkung.

Das Wesen der katalytischen Wirkung ist nicht in allen Fällen klar. Sicherlich aber sind eine grofse Anzahl und vielleicht alle diese katalytischen Wirkungen auf Zwischenreaktionen zurückzuführen. Denn wenn auch Ostwald[1]) mit Recht vor einigen Jahren betont hat, dafs die Erklärung einer beschleunigenden Wirkung durch Zwischenstoffe blofs möglich und nicht notwendig ist, so hat doch die einschlägige Spezialforschung in den näher studierten Fällen gemeinhin diese mögliche Erklärung als die richtige, bzw. wahrscheinliche erwiesen.[2])

Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System.

Damit erscheinen die katalytischen Wirkungen fester Stoffe auf Gase aber den Reaktionen fester mit gasförmigen Stoffen unmittelbar vergleichbar. Diese heterogenen Reaktionen werden nun neuerdings vielfach so verstanden, dafs an der Grenzfläche fest-gasförmig (oder fest-flüssig oder flüssig-gasförmig) stets chemisches Gleichgewicht herrscht, und dafs die Geschwindigkeit des Umsatzes allein von dem Tempo abhängt, mit dem das Gasgemenge in der Grenzschicht sich durch Diffusion und Gasbewegung erneut. Zur Begründung dieser Auffassung hat Nernst[3]) geltend gemacht, dafs ein Ungleichgewicht an der Grenzfläche bei einer heterogenen Reaktion einen endlichen Kraftunterschied zwischen Gebilden bedeuten würde, die unendlich nahe benachbart sind. Es ist aber klar, dafs endliche Kräfte, die auf unendlich kleinen Abstand wirken, unendlich grofse Geschwindigkeit des Ausgleiches bedingen müssen. Ich habe demgegenüber bemerkt[4]), dafs diese Überlegung zunächst auf die Erscheinungen der Lösung (und Verdampfung) anzuwenden und seit langem auch dafür angewandt worden ist. Es ist nämlich aus dem angeführten Grunde theoretisch unmöglich, dafs irgend ein Bestandteil einer Gasmasse in irgend einem festen Stoffe, der damit in Berührung steht, ganz unlöslich sein sollte. Wenn wir also etwa ein Gemenge aus Sauerstoff, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd in Berührung mit festem Platin bringen, so verlangt der von Nernst benutzte Gedanke, dafs wir uns im Platin alle diese drei Stoffe bis zu einem gewissen Betrage gelöst denken. Dasselbe gilt vom Porzellan oder Glas, wenn wir diese Stoffe an

[1]) Physikalische Zeitschr. 3 (1902) 318 (Abdruck des Vortrags auf der Naturforscherversammlung 1901).

[2]) Beispiele siehe bei Bredig u. Haber Z. f. angew. Chem. 16 (1903) 558.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 47 (1904) 52.

[4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904) 156.

Stelle des Platins denken. Es gilt auch von beliebigen anderen Gasen, die wir statt des Schwefeldioxydes, Trioxydes und Sauerstoffes betrachten. Wir dürfen nun allerdings schliefsen, dafs an der Grenzfläche stets zwischen dem gelösten Gas und dem darüberliegenden Gas Gleichgewicht herrschen wird. Reagieren aber die in der festen Phase gelösten Anteile einerseits die gasförmigen in der Gasphase anderseits langsam, so wird ein chemischer Gleichgewichtszustand weder auf der gasförmigen noch auf der festen Seite der Grenzschicht irgend bestehen müssen, sondern die auf beiden Seiten der Grenzfläche befindlichen Stoffe werden zwei in sich im chemischen Ungleichgewicht befindliche Systeme bilden, deren Bestandteile paarweise miteinander im Lösungs- oder Verteilungsgleichgewichte stehen.

Erfahrungen über die Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System.

Die theoretische Schwierigkeit, endliche Kräfte auf unendlich kleinen Abstand an der Grenzfläche unausgeglichen zu denken, ist also gar nicht vorhanden, sobald wir Verteilungsgleichgewicht der Stoffe diesseits und jenseits der Grenze annehmen. Mit dieser Annahme aber ist die Vorstellung langsamen Reaktionsverlaufes durchaus vereinbar. Nun nimmt man freilich von diesen theoretischen Lösungsspuren experimentell nichts wahr. Für die theoretische Betrachtung aber ist dies ohne Belang, denn die Bedeutung dieser Betrachtung besteht nur darin, dafs sie uns von der Unmöglichkeit belehrt über die Geschwindigkeit etwas Prinzipielles auszumachen, mit der das Gleichgewicht in der Grenzzone zwischen heterogenen Gebilden erreicht wird. Entfällt der theoretische Grund dafür, dafs an einer Phasengrenze chemisches Gleichgewicht anzunehmen ist, so müssen experimentelle Erfahrungen über die Verhältnisse Auskunft geben. Nun hat Brunner[1]) für Reaktionen an der Grenzfläche fest-flüssig in mehreren Fällen gezeigt, dafs die Geschwindigkeit der Umsetzung in der Tat nur von der Diffusionsgeschwindigkeit abhing. Nernst hat durch eine sehr glückliche Überlegung die Gröfse des Diffusionskoeffizienten mit der Umsatzmenge für solche Fälle in quantitative Verknüpfung gebracht und Brunner (l. c.) hat diese Verknüpfung experimentell bestätigt gefunden. Aber die Brunnerschen Fälle sind sämtlich solche, bei denen man, genauer betrachtet, einen mefsbar langsamen Reaktionsverlauf bei zureichender Diffusionsgeschwindigkeit gar nicht erwarten konnte. Denn es

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 47 (1904) 56.

handelte sich dabei stets um einfache Ladungsaufnahme von Stoffen, die in Jonen übergingen und um einfache Ladungsabgabe von Jonen. Es ist aber eine allgemeine Erfahrung, dafs die einfache Aufnahme und Abgabe der Ladung stets für unsere mefstechnischen Hilfsmittel »momentan« erfolgt. Bei komplizierten Fällen, wo sich eine »chemische« Änderung im eigentlichen Sinne an den Vorgang in der Grenzfläche untrennbar knüpft, habe ich hingegen in Gemeinschaft mit R. Rufs[1]) zeigen können, dafs eine solche »momentane« Gleichgewichtseinstellung keineswegs erfolgt, und die Reaktion an der Grenzfläche fest-flüssig von der chemischen Geschwindigkeit abhängt.

Die Nernstsche Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit an heterogenen Flächen, die Brunner bestätigt hat, gilt für den Grenzfall, dafs die spezifisch-chemischen Einflüsse, welche den Vorgang zu einem langsamen machen, entfallen. Sie lehrt uns, wie die Diffusionsgeschwindigkeit quantitativ die Umsatzgeschwindigkeit bestimmt, sofern die Diffusionsgeschwindigkeit die mafsgebliche ist. Dies trifft immer zu, wenn die chemische Geschwindigkeit sehr grofs gegen die Diffusionsgeschwindigkeit ist. Die Nernstsche Theorie lehrt aber keineswegs, dafs die chemische Geschwindigkeit gegen die Diffusionsgeschwindigkeit grofs sein mufs, sondern läfst, richtig betrachtet, diesen Punkt völlig dahingestellt. Es wäre gewifs eine sehr grofse Vereinfachung, wenn man die chemischen Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit an der Grenzfläche gegen die Diffusionen a priori vernachlässigen dürfte. Von dieser Annahme hat z. B. Herr v. Jüptner[2]) Gebrauch gemacht bei numerischen Rechnungen über das Wassergas. Er stellt sich vor, dafs an der Grenzfläche von Kohle gegen Wasserdampf in der Glühhitze stets die beiden Gleichgewichte

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2$$

$$C + 2\,H_2O \rightleftarrows CO_2 + 2\,H_2$$

gleichzeitig beständen. Wir werden aber am Schlusse dieses Vortrags sehen, dafs diese Vorstellung, welche verlangt, dafs die Gase zugleich untereinander und mit der Kohle im Gleichgewicht stehen, nicht zutrifft.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 47 (1904) 257.

[2]) Beiträge zur Theorie des Generator- und des Wassergases. Stuttgart 1904 in Ahrens Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Anwendung auf die Verbrennung der Kohle.

Mit diesem Falle verwandt ist die Frage nach den Vorgängen an der Grenzfläche glühender Kohle gegen Luft. Die Kohle verbrennt bei hoher Geschwindigkeit der durchgeblasenen Luft noch bei Weifsglut zu Kohlensäure, während im Gleichgewichte oberhalb 800° wesentlich und oberhalb 1000° fast ausschliefslich Kohlenoxyd vorhanden sein sollte. Diese Abhängigkeit des Verbrennungsergebnisses von der Luftgeschwindigkeit wird beim Wassergasprozefs nach Dellwik-Fleischer[1]) praktisch nutzbar gemacht. Man kann nun offenbar zwei Annahmen machen. Man kann sich entweder vorstellen, dafs an der Grenze der Kohle gegen das Gas sich primär Kohlenoxyd in jener nahezu quantitativen Ausbeute bildet, die dem Gleichgewicht entspricht, und dafs später, nachdem das Gas den Kontakt mit der Kohle verloren hat, nach

$$O_2 + 2CO = 2CO_2$$

durch neu zutretenden Luftsauerstoff die (wenig dissoziierte) Kohlensäure entsteht. Aber dies wäre der erste Fall, in welchem Sauerstoff primär unter Spaltung seines Moleküls reagierte. Nach allen Autoxydationserfahrungen entsteht als erstes Produkt der Verbrennung ein Stoff, der ein Mol O_2 enthält.[2]) Im vorliegenden Falle wird danach die primäre Reaktion

$$C + O_2 \rightleftarrows CO_2$$

sein. Die Einstellung des Gleichgewichtes ist dann sekundär gemäfs

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$$

zu denken. Sie wird erfolgen oder ausbleiben, je nachdem die Kohlensäure zu diesem weiteren Umsatz Zeit findet oder nicht. Die mafsgeblichen Geschwindigkeitskonstanten sind uns noch nicht bekannt. Doch ist jedenfalls kein Grund gegen die Vorstellung vorhanden, dafs es bei sehr raschem Luftstrom der primär entstandenen Kohlensäure an Zeit mangelt, um in sekundärer Reaktion mit Kohle das Kohlenoxyd zu erzeugen, dessen Bildung bei längerem Zuwarten, entsprechend der Lage des Gleichgewichts, äufserst weitgehend erfolgt.

---

[1]) Siehe darüber Journal f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 41 (1898) 557 [Bunte], 528 [Leybold], ferner 42 (1899) 593 [Lunge], ferner 43 (1900) 355, 373, 575, 672, 694, 709, 957 [Strache und Jahoda], ferner 44 (1901) 393 [Bueb], ferner 47 (1904) 268 [Placidi und Kettner] und 1079 [Keppeler] u. a. m.

[2]) Siehe Zeitschr. f. Elektrochemie 7 (1901) 441, 446, insbesondere siehe ferner Engler u. Weifsberg Autoxydation Braunschweig 1904.

Noch eine Bemerkung über die Theorie der heterogenen Reaktionen.

Kehren wir zu den katalytischen Einflüssen fester Stoffe auf Gasreaktionen zurück, so ist es klar, daſs die Unterschiede in der Wirksamkeit der Katalysatoren allein auf Unterschieden der Oberflächenbeschaffenheit beruhen müſsten, wenn es allein auf Diffusionsverhältnisse ankäme. Dem aber widersprechen die Beobachtungen. Die katalytische Wirksamkeit des Platins auf Schwefeldioxyd und Sauerstoff übertrifft jene des fein verteilten Porzellans beispielsweise in einem Maſse, das durch Oberflächenverhältnisse allein nicht zu erklären ist. Derartige Fälle sind zahlreich. Dabei ist zu erwägen, daſs die Temperatur die Diffusionen und die Reaktionen ungleich stark beschleunigt. Am selben Katalysator können bei niederer Temperatur chemische, bei hoher Diffusionseinflüsse die Geschwindigkeit bestimmen.

Der Temperaturkoeffizient der heterogenen Reaktion.

Es ist zu bemerken, daſs man gelegentlich eine Entscheidung zwischen chemischen und Diffusions-Geschwindigkeiten zu erbringen gesucht hat, indem man den Temperatureinfluſs auf die Reaktionsgeschwindigkeit ermittelte. Die Diffusionen werden in ihrer Geschwindigkeit nur wenig, die chemischen Reaktionen stark durch Erwärmung begünstigt.

Bei einer einschlägigen Diskussion zwischen Stock und Bodenstein ist die Frage aufgeworfen worden, was in diesem Sinne eine geringe und was eine starke Begünstigung ist. Bodenstein nennt den Temperatureinfluſs noch einen groſsen, wenn bei hoher Temperatur eine Erhöhung um 10^0 die Geschwindigkeitskonstante um 20% vermehrt. Stock[1]) ist abweichender Meinung. Sicherlich hat Bodenstein recht, denn der Diffusionskoeffizient der Gase wächst[2]), soweit unsere Kenntnis reicht, knapp dem Quadrate der absoluten Temperatur proportional, also für 10^0 Temperaturerhöhung bei gewöhnlicher Temperatur um 6% bis 7% und bei 500^0 C um etwa $2^1/_2$%. Die Zuwachse der Geschwindigkeitskonstante von Gasreaktionen und der Diffusionskonstante von Gasen werden also gemeinsam kleiner, wenn wir von niederen zu höheren Temperaturen übergehen, bewahren aber wohl ein Verhältnis von etwa 10 : 1.

---

[1]) Zeitschr f. physik. Chemie 50, 112 (1904). Vgl. Berl, Z. f. anorg. Chem. 44 (1905) 267, dessen Ergebnisse nach meiner Auffassung nicht für Diffusionsgeschwindigkeiten, sondern für Reaktionsgeschwindigkeiten sprechen.

[2]) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, II. Aufl., Breslau 1899, § 101.

Kehren wir zu unserer graphischen Darstellung Fig. 9 zurück, so bleibt noch eines Weges zu gedenken, um in dem Gebiete tieferer Temperaturen (links von *a*) das Gleichgewicht zu bestimmen, ohne es zu erreichen. Dazu können, wie Nernst[1]) gezeigt hat, die Reaktionsgeschwindigkeiten benutzt werden.

Nernsts indirekte Bestimmung des Gleichgewichts.

Nernst beobachtete die Bildung von Stickoxyd aus Luft bei 1538° C, indem er sich zum Heizen des Gasstromes eines Platinrohrs von 13,5 cm Länge, 0,85 cm lichter Weite und 0,17 mm Wandstärke bediente. Es wurde durch niedrig gespannten Wechselstrom zum Glühen erhitzt. In das Platinrohr wurde ein Thermoelement eingeführt. Ein eingeschobenes Rohr aus gebrannter Magnesia führte die Gase aus der Zone, in welcher die Platinwand intensiv glühte, rasch in ein kaltes Glasrohr ab. Nernst fand beim Durchleiten von Luft:

Bildungsgeschwindigkeit des Stickoxydes.

Luftmenge	Zeit (Min.)	ccm NO	ccm NO pro Min.
1,3	31,5	ca. 0,2	ca. 0,006
1	70	» 0,4	» 0,006
1,6	145	» 0,96	» 0,0066.

Bei der geringsten Gasgeschwindigkeit wurden also auf 1,6 l 0,96 ccm NO oder auf 1 l 0,6 ccm erhalten. Bei gröfserer Geschwindigkeit blieb die Stickoxydausbeute pro Liter Luft kleiner, die Bildungsgeschwindigkeit pro Minute hatte aber in allen Fällen, wie man sieht, nahezu denselben Wert.

Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxydes.

Nernst leitete anderseits ein Gemenge von 3% NO und 97% Luft durch denselben Ofen bei derselben Temperatur. Wenn der Liter dieses Gases t Minuten zum Durchgang brauchte, so fand sich für den Stickoxydgehalt x des austretenden Gases (ccm NO pro Liter):

t	x
0	30
44	19,9
198	8,2.

Bei der geringsten Geschwindigkeit blieben also 8,2 ccm unzersetzt. Das Gleichgewicht ist offenbar weder bei der Bildung, noch bei der Zersetzung erreicht. Es liegt zwischen den Grenzen 0,6 ccm und 8,2 ccm pro Liter.

Die Stelle, an der es liegt, läfst sich nun aus den mitgeteilten Zahlen durch eine weitere Überlegung finden.

---

[1]) Göttinger Nachrichten (1904) 269.

Für die Reaktion

$$2\,NO \rightleftarrows NO + O_2$$

gilt analog den bei Jodwasserstoff früher vorgebrachten Überlegungen

$$-\frac{d\,C_{NO}}{d\,t} = k'\,C_{NO}^2 - k''\,C_{N_2}\cdot C_{O_2}.$$

Alle Konzentrationen können in ccm pro Liter Gas ausgedrückt werden, da auf die Maßeinheit nichts ankommt. Wenn man nun einerseits, von 1 l reiner Luft ausgehend, einige ccm NO entstehen läßt, anderseits, von 97 % Luft und 3 % NO beginnend, durch Zerfall des Stickoxydes zu reiner Luft übergeht, so ändert sich der Gehalt des Gases an Stickstoff und Sauerstoff nur relativ wenig. Das Produkt $C_{N_2}\cdot C_{O_2}$ bewahrt so ziemlich denselben Wert. Die Bildungsgeschwindigkeit des Stickoxydes, welche durch das Produkt $k''\,C_{N_2}\cdot C_{O_2}$ dargestellt wird, ist auch, wie wir eben konstatierten, demgemäfs mit etwa 0,0066 ccm pro Minute bei wechselnder Geschwindigkeit gleich gefunden worden. Ersetzen wir noch die Konzentration des Stickoxydes (in ccm pro Liter) durch x, so erhalten wir danach für die Versuchstemperatur

$$-\frac{dx}{dt} = k'x^2 - 0{,}0066 \quad \ldots\ldots\ldots \text{a)}$$

Im Gleichgewichte aber wird x den speziellen Wert x_0 haben, während $\frac{dx}{dt}$ verschwindet, also

$$k'x_0^2 = 0{,}0066 \quad \ldots\ldots\ldots \text{b)}$$

Nun können wir die Konstante k' aus den Beobachtungen über die Zerfallsgeschwindigkeit berechnen, wenn wir die eben gegebene Geschwindigkeitsgleichung (a) integrieren. Nernst erhält damit

$$2\,x_0 k' = 0{,}0036.$$

Dies mit (b) vereinigt, ergibt

$$x_0 = 3{,}7.$$

Es werden also bei 1538° C im Gleichgewichte 3,7 ccm NO im Liter Luft vorhanden sein.

Nachweis, dafs das Gleichgewicht erreicht ist.

Kehren wir zu der Betrachtung des Gebietes zurück, in welchem wir bei einer einmal gegebenen Versuchsanordnung das Gleichgewicht praktisch erreichen können, so haben wir zunächst zu überlegen, wie wir uns von der Erreichung des Gleichgewichtes praktisch überzeugen. Bei weitem am wertvollsten ist es, wenn man das Gleichgewicht von beiden Seiten her erreichen kann. Zu dem Ende geht man einmal von den Stoffen aus,

welche sich auf der linken Seite der Reaktionsgleichung befinden, das andere Mal von denen, welche auf der rechten stehen. In beiden Fällen mufs sich derselbe Wert der Gleichgewichtskonstante aus der Zusammensetzung der abziehenden Gase ergeben. Man darf aber dabei nicht erwarten, dafs sich das Gleichgewicht von beiden Seiten gleich rasch einstellt. Die Gleichgewichtskonstante ist abhängig vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten, und wenn die Gleichgewichtskonstante nicht gerade in der Nähe von 1 liegt, werden die Geschwindigkeitskonstanten und damit die Geschwindigkeiten selbst für die Reaktion und Gegenreaktion erheblich verschieden sein.

Gleichgewichtseinstellung von beiden Seiten bei ein und demselben Versuch.

Diese Einstellung von beiden Seiten kann unter Umständen in ein und demselben Versuch gleichzeitig erreicht werden. Ein Beispiel dafür bietet das von van Oordt und mir zur Bestimmung des Ammoniakgleichgewichtes benutzte Verfahren.[1])

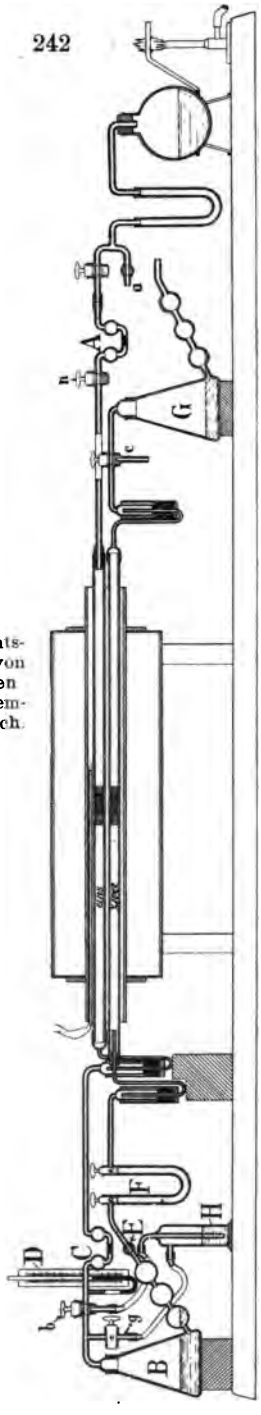

Fig. 10.

Die Anordnung ist in Fig. 10 abgebildet. Man erkennt zunächst rechts einen Kolben, welcher die durch Wärme leicht zersetzliche Verbindung von Ammoniak mit Ammoniumnitrat enthält. Durch einen Kupferdraht, den ein seitlicher Brenner erhitzt, findet eine regelmäfsige Wärmezufuhr zu der Kolbenwand statt, die einen fortlaufenden Ammoniakstrom erzeugt. Der durch Ätzkalk getrocknete Strom passiert einen Blasenzähler *A*, der einen beweglichen Quecksilbertropfen enthält, und gelangt in eine Porzellanröhre »eins«, welche in dem elektrisch geheizten

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 44 (1905), S. 341.

Ofen liegt. In der Mitte dieser Röhre befinden sich einige Flocken Asbest, der mit Salzsäure so weit ausgekocht worden ist, dafs diese Säure keine Eisenreaktion mehr gibt, dann im Wasserstoffstrome geglüht, wiederum mit Salzsäure erschöpfend behandelt und schliefslich nach dem Auswaschen mit Wasser und dem Trocknen mit Zugabe von etwas Eisenoxyduloxalat in das Rohr gebracht ist. Bei Versuchsbeginn wird das Eisen aus seinem Oxalat zunächst im Wasserstoff- oder im Ammoniakstrome durch Erhitzen reduziert. Das Gas, welches diesen Eisenasbest passiert hat, gelangt nunmehr ohne jede Berührung mit Kautschuk oder Korkteilchen zu der am linken Ende der Zeichnung erkennbaren Vollhardschen Absorptionsflasche mit Schwefelsäure *B*. Zur Verbindung dieser Flasche mit dem Ausgang des Porzellanrohres dient eine an die Mündung des Porzellanrohres mit Mennigkitt gesetzte Glasmuffe, die das Gas durch einen (beweglichen) Quecksilberverschlufs, wie er von Ozonversuchen her bekannt ist, weitergelangen läfst. Vor der Absorptionsflasche befindet sich wieder ein Blasenzähler *C*, ein Quecksilbermanometer *D* und aufserdem zwei Hähne, deren Verwendung gleich den übrigen Einzelheiten der Versuchsführung hier nicht Platz finden kann. Beim Austritt aus der Vollhardschen Flasche passieren die Gase einen Dreiwegehahn *E*, ein Rohr mit Ätzkalk *F* und einen Quecksilberverschlufs, um danach in das zweite, dem ersten völlig gleichartig beschickte Rohr zu treten. Von dort gelangen sie nunmehr wieder mit Vermeidung der Berührung mit Gummi in die zweite Vollhardsche Absorptionsflasche *G*, an welche noch ein Gasometer bzw. eine Experimentiergasuhr zur Bestimmung des durchgehenden Gasquantums angeschlossen wird.

Indirekter Nachweis der Erreichung des Gleichgewichts.

In solchen Fällen, in denen man das Gleichgewicht nicht von beiden Seiten erreichen kann, bleiben einige andere Wege, um zu erkennen, ob der erreichte Zustand wirklich einem Gleichgewicht entspricht. Man kann zunächst die Reaktionszeit sehr ausdehnen und beobachten, ob dadurch keine Veränderung eintritt. Man kann ferner erwägen, dafs die Konstante des Gleichgewichtes unabhängig von der Zusammensetzung der Ausgangsmischung ist. Ändert man diese in weiten Grenzen, ohne dabei für die Gleichgewichtskonstante merklich verschiedene Werte zu finden, so erscheint es glaublich, dafs das Gleichgewicht erreicht ist. Kennt man die Wärmetönung des Vorganges, so kann man nach van 't Hoffs Formel (S. 64) die Änderung der Gleichgewichts-

konstante berechnen, die einer bestimmten mäfsigen Temperaturänderung entspricht. Findet man dann bei erhöhter Temperatur den so berechneten Wert, so ist eine ziemlich starke Gewähr für richtige Bestimmung der Konstante auch dort gegeben, wo man nur von einer Seite her an das Gleichgewicht herankommen kann. Da man bei einer Kenntnis der spez. Wärmen aus einer einzigen richtigen Gleichgewichtsbestimmung die Werte der freien Energie bei allen Temperaturen und Mischungsverhältnissen finden kann, so lassen sich in einem entsprechenden Falle auch Beobachtungen bei entlegenen Temperaturen zur Kontrolle benutzen.

Prüfung, ob das Gleichgewicht im Abkühlungsgebiet sich verschoben hat.

Schwieriger gestaltet sich manchmal die weitere Prüfung, ob das Gleichgewicht sich während der Abkühlung verschoben hat. Bedient man sich eines rohrförmigen Ofens, so lassen sich die Verhältnisse an der Hand eines Nernstschen (l. c.) Schemas gut erläutern.

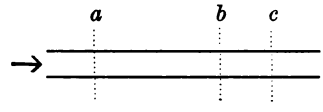

Fig. 11.

Wir nehmen an, dafs auf der Strecke ab die Temperatur t herrscht, und dafs die im Pfeilsinne durchströmenden Gase dort das Gleichgewicht annehmen. Um dies zu begünstigen, wird man durch grofsen Querschnitt die Gasgeschwindigkeit auf dieser Strecke recht herabsetzen und, wenn es angeht, katalytische Stoffe in diesem Rohrteile unterbringen. Wir nehmen weiter an, dafs jenseits c eine Temperatur t_0 herrscht, bei der die Reaktion »gelähmt« ist. Dann wird alles darauf ankommen, den Gasstrom so zu wählen und die Strecke bc so einzurichten, dafs das Gas ohne Zusammensetzungsänderung von b bis c passiert, in dem es den Temperaturfall $t \rightarrow t_0$ erleidet. Es liegt nahe, den Querschnitt des Rohres an dieser Stelle kapillar zu verengern, um den Übergang des Gases durch das gefährliche Gebiet zu beschleunigen. Hat man nun eine solche Anordnung getroffen, so wird man im allgemeinen finden, dafs die Zusammensetzung des Gases, das bei c abzieht, zunächst von der Gasgeschwindigkeit abhängt und konstant wird, sobald man mit derselben über einen gewissen Wert hinausgeht. Man schliefst dann gerne, dafs die bei geringerer Geschwindigkeit zwischen b und c stattfindende Verschiebung des Gleichgewichtes nicht mehr eintritt, und dafs die Zusammensetzung nunmehr dem Gleichgewichte entspricht, welches

wir zwischen a und b als erreicht voraussetzen. Dieser Schlufs kann zunächst darum trügen, weil bei der gröfseren Geschwindigkeit diese letzte Voraussetzung nicht mehr der Wahrheit entspricht. Der Zweifel läfst sich beseitigen, wenn man in zuvor beschriebener Art von beiden Seiten her das Gleichgewicht zu erreichen sucht, beidemal die Grenzgeschwindigkeit ermittelt, oberhalb deren die Strömungsgeschwindigkeit die Zusammensetzung des abziehenden Gases nicht mehr beeinflufst und beidemal dieselbe Konstante des Gleichgewichts beobachtet. Aber es bleibt auch dann noch eine Unsicherheit. Die Vermehrung der Strömungsgeschwindigkeit bedeutet, wie Nernst betont, nämlich nicht ohne weiteres eine gleiche Vermehrung der Abkühlungsgeschwindigkeit. Der raschere Gasstrom führt mehr Wärme mit und bewirkt, dafs sich die Strecke verlängert, auf welcher der Temperaturfall $t \longrightarrow t_0$ stattfindet. Eine entscheidende Beweiskraft kommt dem Versuche also nur zu, wenn wir durch eine Änderung des Apparates — etwa durch Anbringung einer Kühlvorrichtung — dafür sorgen, dafs bei rascherem Gasstrome die Wegstrecke, auf der das Temperaturgefälle $t \longrightarrow t_0$ stattfindet, gleich oder annähernd gleich bleibt. Diesen Bedenken ist man enthoben, wenn man mit der Temperatur tief genug bleibt, um annehmen zu dürfen, dafs das Gasgemenge nur so lange merklich rasch reagiert, als es auf der Strecke ab mit einem Katalysator in Kontakt steht. Da aber alle festen Stoffe bei genügend hoher Temperatur als Katalysatoren auf die Gasreaktionen wirken, so wird auch in allen Fällen der besprochene Gesichtspunkt in Frage kommen, wenn wir von niederen Temperaturen zu immer höheren voranschreiten.

Bestimmt man, wie dies Bodenstein beim Jodwasserstoff getan, aufser den Gleichgewichtskonstanten auch die Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion und Gegenreaktion, so gewinnt man immer die gröfste Sicherheit. Denn wenn man etwa (Fig. 9) über b hinaus bei der Gleichgewichtsbestimmung auf die punktierte Linie gerät, so wird sich dies mit grofser Deutlichkeit an einem abnormen Gang der Geschwindigkeitskonstanten verraten.

Nernst Theorie der Gleichgewichtsverschiebung durch ein Temperaturgefälle.

Wir wollen schliefslich noch einen belehrenden Gedanken von Nernst[1]) erwähnen, durch welchen die Bedeutung der Abkühlungsgeschwindigkeit in einem etwas anderen Lichte erscheint.

[1]) Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904, S. 905.

Wir nehmen, um nur ein Beispiel zu betrachten, an, dafs ein Gemenge von Stickoxyd, Stickstoff und Sauerstoff im Gleichgewichte bei 4200° aus einer Flamme austritt, die eine ebene Fläche darstellt und dafs das Gemenge senkrecht zur Flammenebene fortschreitend, auf eine kurze Strecke eine rapide Abkühlung erfährt. Setzen wir zunächst voraus, dafs die Abkühlung auf die Weglänge von 1 mm 1000° beträgt, und dafs das Gleichgewicht sich auf diesem Wege in jeder dünnsten Lamelle der Schicht der Temperatur entsprechend momentan einstellt. Dann wird auf 1 mm Abstand von der Flamme die Zusammensetzung wesentlich geändert sein, indem das Stickoxyd auf die Hälfte seines Partialdruckes gesunken, Sauerstoff und Stickstoff hingegen im Partialdruck entsprechend ein wenig gewachsen sind. Die Diffusion treibt dann Stickoxyd von der Flamme ins Abkühlungsgebiet hinein, während Sauerstoff und Stickstoff durch die Diffusion der Flamme zugedrängt werden. Die Gleichgewichte in den einzelnen Schichten bleiben trotz dieses Einflusses ungeändert, solange die chemische Reaktion genügend rasch verläuft, um die Massen, durch deren Zufuhr die Diffusion das Gleichgewicht zu stören sucht, momentan umzusetzen[1]). Sobald

Mathematische Beziehungen zwischen Diffusionskonstante und Reaktionsgeschwindigkeit nach Nernst.

[1]) Die mathematische Theorie des Zustandes in der einzelnen Schicht läfst sich nach Nernst (l. c.) wie folgt geben: Betrachten wir eine Schicht vom Volumen eins (1 l) in welcher die Masse des Stickoxydes (in Molen d. i. c_{NO}) in der Zeit dt einen bestimmten Zuwachs erfährt, so ist derselbe darstellbar durch

$$\frac{dc_{NO}}{dt} \cdot dt.$$

Da die Masse eins (in Molen) in der Volumeinheit (1 Ltr.) den Druck RT ($R = 0{,}0821$ Liter-Atm.) übt, so ist der Druckzuwachs in der Schicht dabei

$$RT \cdot \frac{dc_{NO}}{dt} \cdot dt.$$

In einer Schicht von der Fläche q und der Dicke dx wächst die Masse entsprechend um

$$q \cdot dx \frac{dc_{NO}}{dt} \cdot dt$$

und der (Partial-) Druck des Stickoxydes um

$$RT\, q\, dx \cdot \frac{dc_{NO}}{dt} \cdot dt.$$

Kommt nun dieser Zuwachs durch Diffusion zustande, so gelten dieselben grundlegenden Beziehungen, die zuerst Fourier (Mach, Prinzipien der Wärmelehre, Leipzig 1900, S. 83 ff.) für die Wärmeleitung entwickelt und danach Fick (Pogg. Ann. 94 (1855) 59) auf die

die Reaktion aber dies nicht mehr vermag, weil sie zu träge wird, treibt die Diffusion Stickoxyd in die Kühlzone vor und Stickstoff und Sauerstoff zurück, so dafs in der Kühlzone eine Zusammensetzung der Gase auftritt, die sich jener in der heifsesten Zone mehr und mehr nähert, je langsamer die Reaktionsgeschwindigkeiten werden, und je mächtiger durch Verkürzung der

---

Diffusion angewandt hat. Nach diesen Grundsätzen ist der beredete Zuwachs des Partialdruckes p_{NO}

$$D\,q\,dx\,\frac{d^2 p_{NO}}{dx^2}\cdot dt.$$

wo D die Diffusionskonstante ist.

Die Bedeutung der Diffusionskonstante erkennt man am besten, wenn man sich zwei riesige Räume vorstellt, deren Temperatur gleich ist. In einem befindet sich Stickoxyd vom Drucke einer Atmosphäre, im anderen Stickstoff und Sauerstoff, ebenfalls vom Drucke einer Atmosphäre. Im ersten Raume ist kein Stickstoff und Sauerstoff, im anderen kein Stickoxyd. Wir verbinden beide Räume durch ein Rohr von 1 qcm Querschnitt und 1 cm Länge. Die in einer Sekunde über diffundierende Menge des Stickoxydes ist durch die Diffusionskonstante dargestellt.

Wird nun durch die chemische Reaktion des Stickoxydzerfalles in jedem Zeitteil genau so viel Stickoxyd vernichtet, als sich durch Diffusion in derselben Schicht anreichert, so ist der Zustand stationär. Nun ist die Stickoxydzerlegung nach bekannten Grundsätzen in ihrer Geschwindigkeit bei gegebener Temperatur dargestellt durch

$$-\frac{dc_{NO}}{dt} = k' c^2_{NO} - k'' c_{N_2}\cdot c_{O_2}.$$

Die Partialdruckabnahme

$$-RT\,q\,d\,x\,\frac{d\,c_{NO}}{dt}\,dt$$

wird also, sofern sie durch Zerfall von Stickoxyd in die Elemente bedingt wird, darstellbar sein durch

$$RT\,q\,d\,x\cdot dt\,(k' c^2_{NO} - k'' c_{N_2}\cdot c_{O_2}).$$

Dieser Ausdruck mufs im stationären Zustand dem Partialdruckzuwachs durch Diffusion

$$D\,q\,d\,x\,\frac{d^2 p_{NO}}{dx^2}\,d\,t$$

gleich sein. Damit folgt

$$D\,\frac{d^2 p_{NO}}{d\,x^2} = RT\,(k' c^2_{NO} - k'' c_{N_2}\cdot c_{O_2})$$

Die rechte Seite des Ausdruckes ist leichter auszuwerten als die linke, weil die Diffusionskonstante erstens von der Temperatur und zweitens von der Zusammensetzung der Gasmasse, der Zuwachs des Partialdruckgefälles $d^2 p_{NO}/dx^2$ ebenso aber in anderer Art von diesen beiden Variabeln abhängt.

Kühlstrecke der Diffusionseinfluſs gemacht wird. Die Diffusionsgeschwindigkeiten der Gase wachsen rasch mit steigenden Temperaturen, nach der kinetischen Gastheorie mit der $1^1/_2$ Potenz, nach den (nur bei relativ tiefen Temperaturen gesammelten Erfahrungen) mit der Potenz 1,7 bis 2,0 der absoluten Temperatur. Daraus erklärt sich, daſs man auch noch bei sehr hohen Temperaturen durch eine rapide Kühlung erreicht, daſs die Diffusion gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit dominierend auftritt und zuwege bringt, daſs die Zusammensetzung im Abkühlungsgebiet dem Gleichgewicht in der heiſsesten Zone, also in der Flamme selbst, annähernd entspricht.

Die Stickoxydbildung bei der Explosion stickstoffhaltigen Knallgases.

Wir wollen nun auf Grund der angestellten Betrachtungen das von Nernst studierte Gleichgewicht der Stickoxydbildung aus den Elementen noch ein wenig näher beleuchten. Es bietet ein besonderes Interesse, weil das Temperaturgebiet, in welchem der Stickstoff mit dem Sauerstoff reagiert, besonders hoch liegt.

Nernst hat für die Ermittelung der Lage des Gleichgewichtes bei sehr hoher Temperatur Explosionsversuche von Bunsen[1]) benutzt.

Bunsen explodierte Knallgas mit Luftzusatz in Eudiometern und fand die in den beiden ersten Spalten gegebenen Werte:

	Volume Knallgas pro 100 Vol. Luft	Rückständige Luft (%)	Prozent NO	Temperatur ° C
1.	64,31	99,90	0,07	2200
2.	78,76	99,43	0,38	2500
3.	97,84	96,92	2,05	2700
4.	226,04	88,56	7,63	3200

Nernst berechnet daraus die Prozente Stickoxyd, die aus der Explosion hervorgegangen sind. Bei der Berechnung des Stickoxydes ist ersichtlich berücksichtigt worden, daſs das entstehende Stickoxyd mit Sauerstoff Stickstoffdioxyd bildet. Wird dies absorbiert, so verbleibt die »rückständige Luft«, deren Betrag Bunsen ermittelt hat. Die Stickstoffdioxydbildung verbraucht für je 1 Vol. NO $^1/_2$ Vol. O_2, so daſs $^2/_3$ des Defizits, welches im Gasvolumen auftritt, dem Volumen des entstandenen Stickoxydes gleich ist. Die Temperaturen, welche in der Tabelle beigefügt sind, stellen die bei der Explosion erreichten Maximaltemperaturen dar. Ihre direkte Messung ist natürlich unmöglich. Ihre Berechnung kann aber mit Hilfe der Kenntnis der spez. Wärme

[1]) Gasometrische Methoden, Braunschweig 1877 (2. Aufl.), S. 73.

von Luft, Knallgas und Stickoxyd und der Bildungswärmen von Wasserdampf und Stickoxyd erfolgen. Nernst benützt für die spez. Wärmen die Werte von Langen. Da Luft, Knallgas und Stickoxyd gleiche spez. Wärme haben, und ihnen übereinstimmend der relativ kleine Temperaturzuwachs der spez. Wärme zweiatomiger, schwer koerzibler Gase eigentümlich ist, so ist die Rechnung nicht gar zu unsicher. Es ist für ihr Ergebnis natürlich nicht ganz ohne Belang, ob der Wärmeverlust durch Strahlung berücksichtigt wird, und welchen Betrag man dafür ansetzt[1]). Nernst hat darüber keine Angaben gemacht.

Schlüsse aus den Explosionsergebnissen.

Aus den Zahlen der Tabelle wäre ohne anderweitige Kenntnis des Gleichgewichtes gar nichts zu schliefsen. Die Nernstschen Bestimmungen bei niedrigerer Temperatur in Öfen aber ergeben klar, dafs der Wert 0,07 für 2200° C noch bei weitem kleiner ist, als dem Gleichgewichte entspricht; auch für 2500° ist das Gleichgewicht sicher noch nicht erreicht. Die aufserordentlich kurze Zeit, in welcher durch die Explosion des Knallgases die Luft auf etwa 2200° erhitzt wird, reicht also nicht aus, um das langsam sich einstellende Gleichgewicht zu erreichen. Man kann diese Zeit bestimmen, wenn man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion und die Abkühlungsgeschwindigkeit der Gasmasse kennt. Beides sind aber Gröfsen, die sich nicht ohne weiteres für die Bunsenschen Versuche angeben lassen. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Explosion in einem Eudiometer ist nicht konstant, sondern nimmt zu, nachdem die Flamme einen gewissen Weg durchlaufen hat. Die Abkühlungsgeschwindigkeit hängt von der Weite des Gefäfses ab. Sie ist in engen Gefäfsen viel gröfser als in weiten. Man kann vielleicht annehmen, dafs bei den Bunsenschen Versuchen die Maximaltemperatur etwa $^1/_{1000}$ Sek. lang bestand. In jedem Falle ist zu schliefsen, dafs bei dem Explosionsverfahren in diesem Falle der Punkt *a* (Fig. 9) erst oberhalb 2500° C liegt. Die Versuche 3 und 4 hingegen fallen in das Gebiet *ab*, in welchem das Gleichgewicht erreicht wird, denn der aus Nernsts bei niederen Temperaturen (in Öfen) angestellten Versuchen extrapolierte Wert der Gleichgewichtskonstante ist mit ihnen (S. 88 Tabelle) in befriedigendem Einklange.

[1]) Über die Strahlung der Flammen siehe R. v. Helmholtz, Über die Licht- und Wärmestrahlung verbrennender Gase (Preisarbeit des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleifses in Preufsen, Berlin 1890), ferner Nernst, Physikalische Zeitschr. 5 (1904), S. 777.

Technische Stickoxyddarstellung.

Daran lassen sich weitere Überlegungen knüpfen, welche die technische Ausführung der Stickoxydbereitung aus Luft betreffen. Der Prozefs der Stickoxydbildung, den wir kurz als »Luftverbrennung« bezeichnen, ist technisch von der allergröfsten Bedeutung, weil wir vom Stickoxyd mit Luft und Wasser zu der Salpetersäure und mit dieser zu den Nitraten gelangen, die von der Landwirtschaft und danach von der Sprengstoffindustrie im gröfsten Umfange verbraucht werden. Die Erschöpfung der Salpeterlager in Chile läfst sich etwa für das Jahr 1940 voraussehen[1]). Andere natürliche Vorkommen von wesentlicher Ergiebigkeit fehlen bisher. Versuche, den Stickstoff durch Kalziumkarbid in der Hitze zu binden und damit ein Düngemittel zu erhalten, das den Salpeter ersetzen kann, sind zwar in der technischen Durchführung erfolgreich, stehen aber ökonomisch auf nicht so günstiger Basis wie die Luftverbrennung. Auch die Möglichkeit, vom Ammoniak mit Sauerstoff zur Salpetersäure zu gelangen, ist vorhanden. Das Ammoniak selbst ist in grofsen Quantitäten aus der Kohle bei der Destillation und bei Versagungsprozessen (Mond) gewinnbar. Aber auch hier ist die wirtschaftliche Grundlage minder günstig als bei der Luftverbrennung, die zur Verwirklichung der Salpetersäureerzeugung nur Luft, Wasser und Kraft erfordert.

Das mögliche Ausbringen an Salpetersäure für die Einheit der aufgewandten elektrischen Energie.

Wir wollen die Versuche, die man zur praktischen Ausführung der Luftverbrennung gemacht hat, vom Standpunkt der Theorie ein wenig beleuchten. Dabei tritt zunächst in den Vordergrund des Interesses die Ausbeute an Stickoxyden für die Einheit der aufgewandten elektrischen Arbeit. Wir müssen also zunächst untersuchen, welcher Verbrauch an Energie für die Bildung von Stickoxyd theoretisch notwendig ist. Dabei wollen wir die Zahlen auf Salpetersäure beziehen, die in freiwillig verlaufenden Reaktionen, also ohne weiteren Energieaufwand aus Stickoxyd, Wasser und Luftsauerstoff nach der summarischen Gleichung

$$2\,NO + 1^1/_2\,O_2 + aq. = 2\,HNO_3, aq.$$

erhalten werden kann.

Fall des heifsen Lichtbogens.

Gehen wir zunächst von einem stationären, ruhig brennenden Hochspannungsbogen aus, dessen Temperatur etwa 4200° C betragen mag. Das Gleichgewicht liegt bei dieser Temperatur nach

---

[1]) Sigfrid Edström, Transactions of the American Electrochemical Society, Bd. VI, S. 16 (1904).

der früheren Gleichung (S. 87) bei dem Wert der Gleichgewichtskonstante

$$\frac{p_{NO}}{p_{O_2}^{1/2} \cdot p_{N_2}^{1/2}} = 0{,}29,$$

dem eine Zusammensetzung

NO	O_2	N_2
10 %	16 %	74 %

bei Luft als Ausgangsmischung entspricht.

Zehn Mole NO liefern mit Hilfe von Luft und Wasser stöchiometrisch 630 g · HNO_3. Um dieses Quantum an Salpetersäure zu erzeugen, müssen wir 100 Mole permanenter Gase auf 4200° erhitzen und ferner jene Wärmemenge von $10 \times 21\,600$ cal. aufwenden, welche für die Bildung von 10 Molen NO erforderlich ist. Die Erwärmungswärme von 100 Molen permanenter Gase von Zimmertemperatur auf 4200° können wir natürlich nicht mit Genauigkeit angeben. Doch wird die Formel

$$6{,}8 + 0{,}0006\, t$$

für die mittlere spez. Wärme des Moles nicht erheblich falsch sein. Ob wir die Anfangstemperatur zu 0° oder zu 20° C setzen, macht offenbar keinen merklichen Unterschied. Die Erwärmungswärme der 100 Mole wird dann

$$w = 100\ (6{,}8 + 0{,}0006 \cdot 4200)\ 4200 = 3914\,400 \text{ cal.}$$

Dazu treten 216 000 cal. für die Bildungswärme, so dafs im ganzen 4130 400 cal. aufzuwenden sind. In elektrischem Mafs sind das 17 286 Kilowattsekunden oder 4,71 Kilowattstunden.

Wir erhalten also für das theoretische Ausbringen mit einer Kilowattstunde 212 g HNO_3. Es ist praktisch vielfach üblich, als Einheit des elektrischen Arbeitsaufwandes das Kilowattjahr zu nehmen, welches $365 \times 24 = 8760$ Kilowattstunden darstellt. Für 1 Kilowattjahr folgt danach eine mögliche Erzeugung von rund 1850 kg Salpetersäure.

Fall des kalten Lichtbogens.

Wir nehmen zweitens an, dafs es gelingt den Bogen 1000° kälter brennen zu lassen. Der Stickoxydgehalt im Gleichgewichte beträgt dann nur die Hälfte. Die erforderliche Erwärmungswärme für 100 Mole erreicht den Wert

$$w = 100\ (6{,}8 + 0{,}0006 \cdot 3200)\ 3200 = 2\,790\,400 \text{ cal.}$$

Die Bildung von 5 Molen NO verlangt 108 000 cal. Der Gesamtverbrauch wird also:

2 898 400 cal.

Im elektrischen Mafs bedeutet dies 3,37 Kilowattstunden. Wir erhalten aber hier nur 315 g HNO_3. Das theoretische Ausbringen mit einer Kilowattstunde sinkt also in diesem Falle auf 93,5 g und für das Kilowattjahr berechnen sich 819 Kilo Salpetersäure.

Vorteile der hohen Temperatur.

Die Erniederung der Temperatur verschlechtert also die erreichbare Ausbeute sehr stark. Sie bedingt zugleich eine erhebliche Erschwerung in der Aufarbeitung der Gase. Denn während es relativ leicht ist, nitrose Dämpfe mit Luft und Wasser in Salpetersäure weitgehend zu verwandeln, wenn diese nitrosen Dämpfe einen grofsen Bruchteil der Gasmasse ausmachen, bereiten stark verdünnte Gase ernstliche Schwierigkeiten.

Vorteile der tieferen Temperatur.

Aber auf der anderen Seite besitzt die niedere Temperatur zwei Vorteile. Nach dem Ergebnis der Explosionsversuche ist zu schliefsen, dafs bei ihr die kürzeste praktische Reaktionszeit zur Erreichung des Gleichgewichtes noch genügt. Denn die relative Bewegung der Luft gegen den Lichtbogen wird praktisch niemals mit einer Geschwindigkeit erfolgen, welche jene der Knallgasexplosion übertrifft. Aber das Gleichgewicht, welches sich bei 3200° herstellt, friert, wie die Versuche wiederum lehren, alsbald im Abkühlungsgebiet fest, während bei 4200° die Beweglichkeit des Gassystems so grofs ist, dafs jedenfalls ein Teil des entstandenen Stickoxydes sich im Abkühlungsgebiet rückbildet, wenn wir nicht besondere Hilfsmittel anwenden, um die Abkühlungsgeschwindigkeit sehr zu erhöhen. Der eine Vorteil der tieferen Temperatur liegt also in der leichteren Vermeidung einer Rückbildung der Elemente; der andere liegt in den kleineren Strahlungsverlusten der Gase. Die Wärmeabgabe durch Strahlung wächst bei Gasen sehr viel stärker als die Temperatur. Man gewinnt einen Anhalt, wenn man erwägt, dafs die abgestrahlte Energie bei festen Stoffen der vierten bis fünften Potenz der absoluten Temperatur parallel geht. Die Stärke der sichtbaren Strahlung bei stationär brennenden Bögen ist so grofs, dafs das Auge in kürzester Frist vollständig geblendet ist. Diese Strahlung wird im wesentlichen von den Gefäfswänden aufgenommen und ihre Energie geht für die Bildung des Stickoxydes damit verloren. Diesen beiden Gesichtspunkten müssen die Versuchsanordnungen Rechnung tragen. Dazu kommt als drittes Moment, dafs jede Rückkehr der Gase in den Flammenbogen einen Energieverlust bedeutet. Denn da das Gleichgewicht schon beim ersten Durchgang erreicht wird, so kann beim zweiten lediglich der

frühere Zustand wieder erreicht werden, der sich inzwischen durch Wärmeabgabe und Rückwärtszerfall verändert haben mag.

Ältere Versuche, Stickoxyd im Flammenbogen zu bereiten.

Die Verbindung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff im elektrischen Funken hat zuerst Cavendish beobachtet. Er konnte auch mit den bescheidenen Hilfsmitteln seiner Zeit bereits stündlich einige Milligramm Salpeter bereiten, indem er Funken durch Luft schickte, die über Ätzkalilösung abgesperrt war. Dann bestimmte Lord Rayleigh (1897) mit einem Hochspannungsbogen, den William Crookes nicht lange zuvor (1892) zur Stickoxydbildung aus Luft geeignet gefunden hatte, die Ausbeute an Salpetersäure, indem er den Bogen (2000 Volt Spannung) in einem 50 l Gefäfs brennen liefs, in welchen ein Springbrunnen von Ätzalkali ging, während ein Gemenge von elf Teilen Sauerstoff und neun Teilen Luft (theoretischen Verhältnis für Bildung von NO_2) eingespeist wurde. Es wurde eine stündliche Umwandlung von 21 l des Gases in Salpetersäure erreicht, wobei mit dem Aufwand einer Kilowattstunde jeweils 50 g Salpetersäure gewonnen wurden.

Versuche von Mc. Dougall und Howles.

Nachdem das Problem auf diese Weise experimentell zugänglich geworden war, unterzogen es Mc. Dougall und Howles[1]) einer genaueren Untersuchung, indem sie den Hochspannungswechselstrombogen in Gefäfsen verschiedener Form brennen liefsen, durch die sie die Luft hindurchschickten. Sie erkannten, dafs es wesentlich darauf ankommt, die Stickoxyde so schnell als möglich aus der Glühzone des Lichtbogens zu entfernen und ihre Rückkehr in den Bogen zu hindern. Die Endform, die sie wählten, wird durch die folgenden Figuren 12 u. 13 verdeutlicht. *D* ist der Luftzutritt, durch den stündlich 20 l Gas zugeführt werden, *AA'* die Elektroden, *E* ein verglastes Guckloch in dem Steinzeuggefäfs. Mc. Dougall und Howles erhielten unter den günstigsten Bedingungen für die Kilowattstunde 34 g Salpetersäure, wenn sie Luft verwendeten. Mit Lord Rayleighs Luft-Sauerstoffmischung hingegen erhielten sie für eine Kilowattstunde rund 67 g Salpetersäure. Die Steigerung der Ausbeute auf das Doppelte durch die Verwendung eines Gasgemenges, das statt 20,9 O_2 und 79,1 % N_2 (Luft) einen Gehalt von rund 67 % O_2 und 33 % N_2 enthielt, führen Mc. Dougall und Howles gefühlsmäfsig auf die Begünstigung der Reaktions-

[1]) Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society (IV) 44 (1900) Nr. 13.

geschwindigkeit durch Massenwirkung zurück. Da die Bildungsgeschwindigkeit des Stickoxydes vom Produkte

$$C_{N_2} \cdot C_{O_2}$$

abhängt, das bei gleich bleibendem Drucke seinen Maximalwert für ein hälftiges Gemisch beider Gase erreicht, so ist es allerdings klar, dafs das Gemenge von 33 % Stickstoff und 67 % Sauerstoff rascher als Luft reagiert. Aber die Geschwindigkeit

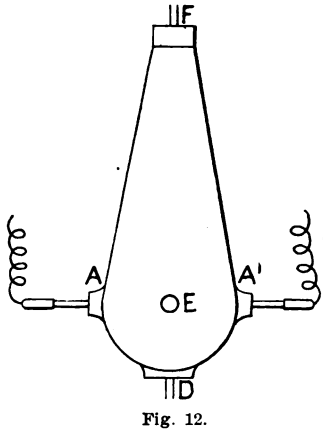

Fig. 12.

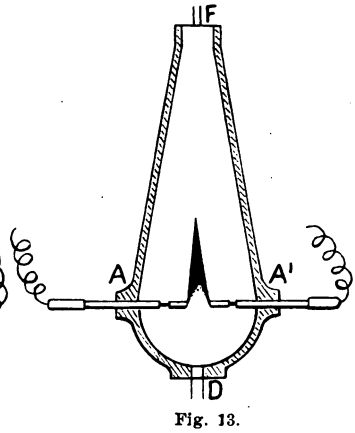

Fig. 13.

der Bildung von NO ist vollständig gleichgültig, da die Zeit in allen Fällen zur Erreichung des Gleichgewichtes bei der Bogentemperatur genügt. Die Annahme von Mc. Dougall und Howles läfst also die gleiche Überschätzung der Massenwirkungseinflüsse erkennen, die wir bei der Schwefelsäureanhydridbereitung (S. 182) gekennzeichnet haben.

Die angebliche Massenwirkung des Sauerstoffs.

Man kann nun zunächst erwägen, dafs die Gleichgewichtskonzentration bei derselben Temperatur und mithin gleichem Wert der Gleichgewichtskonstante höher wird, wenn wir die Luft durch jenes Gemenge von $^1/_3$ Stickstoff und $^2/_3$ Sauerstoff ersetzen. Der Bogen von Mc. Dougall und Howles war nach der Beschreibung ihrer Versuche jedenfalls sehr heifs. Wir werden schwerlich fehl gehen, wenn wir ihn zu etwa 4200° C annehmen. Dann entsprach dem Gleichgewichte bei Luft ein Gehalt von 10 % und bei dem sauerstoffreicheren Gemisch von 12,5 % NO. Eine Verdoppelung der Ausbeute wäre also nur dann aus Massenwirkungen verständlich, wenn das Gleichgewicht bei Verwendung der sauerstoffreicheren Mischung ganz wesentlich früher im Abkühlungsgebiete hängen bliebe. Dazu fehlt aber jeder Grund.

Bei gleicher Abkühlungsgeschwindigkeit wird vielmehr in dem stickoxydreicheren Gase erheblich raschere Rückbildung eintreten, da die Zerfallsgeschwindigkeit dem Quadrate des Stickoxydgehaltes proportional ist.

Der Gehalt der Gase an Stickoxyd bei den Versuchen von Mc. Dougall und Howles.

Wir kommen dem Verständnis etwas näher, wenn wir die Angabe von Mc. Dougall und Howles beachten, dafs bei ihrem günstigsten Versuche mit Luft (34 g HNO_3 pro 1 KW.-Stunde) der Luftsauerstoff zu 51,5% der Salpetersäurebildung diente. Von den 21 Volumprozenten, welche die Luft an Sauerstoff enthielt, wurden also verbraucht:

zur Bildung von NO	3,716
zur Überführung von NO in N_2O_5 .	5,574.

Die Gaszusammensetzung, bei welcher im Abkühlungsraum das Gleichgewicht hängen blieb, war also:

$$75{,}28\,\%\ N_2 \qquad 17{,}28\,\%\ O_2 \qquad 7{,}44\,\%\ NO.$$

Eine Rückbildung des für die heifseste Zone zu 10% angenommenen Stickoxydes auf 7,5% ist glaublich. Brode[1]) hat mit ähnlichen Lichtbögen durch Benutzung eines wassergekühlten Rohres, in welches die Flamme direkt hineinschlug, Beträge von mehr als 8% NO erreicht. Muthmann und Hofer[2]) haben anderseits 6,7% NO ohne solche Steigerung der Abkühlungsgeschwindigkeit erreicht, indem sie sich ebenfalls ähnlicher Bögen bedienten. Wenn die Tatsache, dafs die sauerstoffreichere Mischung die doppelte Ausbeute bei Mc. Dougall und Howles gab, sich aus Massenwirkungen erklären sollte, so müfsten nahezu 15% NO im Gase entstanden und erhalten geblieben sein, was beides gleich wenig wahrscheinlich ist. Die Ausbeuteverbesserung mufs vielmehr einer (unbeabsichtigten) Änderung des Bogens zur Last gelegt werden. Welchen Einflufs die Bedingungen üben, unter denen der Bogen brennt, wird sehr schön durch die von Mc. Dougall und Howles mitgeteilten Erfahrungen erläutert, die sie bei einer Verstärkung des Bogens machten.

Einflufs der Lichtbogenform nach Mc. Dougall und Howles.

Sie erhielten nämlich unter gleichen Verhältnissen in der gleichen Zeit aus Luft fast ganz gleiche Mengen Salpetersäure, wenn sie den Bogen einmal mit einem sekundlichen Energie-

[1]) Mündliche Mitteilung. Die Arbeit erscheint als Habiliationsschrift, Karlsruhe 1905.

[2]) Berl. Ber. 36 (1903) 438.

verbrauch von 172 Watt und einmal mit einem solchen von 302 Watt brennen liefsen. (Stromstärke ca. 0,18 bzw. ca. 0,34 Amp.) Der ganze Mehrbetrag von 130 Watt wurde also im zweiten Falle nutzlos als Strahlung vergeudet. Nun kommt man mit den feststehenden Bögen von Mc. Dougall und Howles nicht zu sehr kleinem Wattverbrauch bei langem Bogen hinab. Man behält immer kurze dicke Bögen, in denen das Gas zu lange verweilt und nutzlos strahlt. Dagegen läfst sich sehr viel mehr erreichen, wenn man Anordnungen trifft, bei denen der Hochspannungsbogen entzündet, rasch durch ein grofses Luftgebiet gedehnt und wenn er dann abreifst, alsbald wieder entzündet wird. Auf diese Weise erhält man lange dünne Bogenfäden, welche jeden Anteil der Luft, welche sie passiert, nur eine äufserst kurze Zeit erhitzen. Die Zeit nutzloser Strahlung und damit die Strahlungsverluste selbst werden kleiner. Zugleich wird die Abkühlungsgeschwindigkeit bei solcher Versuchsausführung eine sehr erhebliche. Diesen Weg haben Bradley und Lovejoy[1]) einerseits, Birkeland und Eyde[2]) anderseits beschritten.

Technische Anordnung von Bradley und Lovejoy.

Bradley und Lovejoy verwenden mechanische, Birkeland und Eyde magnetische Hilfsmittel zur Verwirklichung. Bradley und Lovejoy konstruieren einen Eisenzylinder von 1,54 m Höhe und 1,23 m Durchmesser. Die vertikale Längsachse dieses Zylinders bildet eine Stahlwelle, die durch einen Elektromotor mit 500 Touren pro Minute umgetrieben wird. Die Achse ist mit der positiven Stromleitung verbunden. Auf ihr sitzen vertikal übereinander festgekeilt 23 Messinghülsen, welche mit umlaufen. Jede solche Hülse sendet sechs im Winkel von 60° gegeneinanderstehende, in derselben Horizontalebene gelegene, dünne, gerade Metallstäbchen aus, die in Platin-Nadeln von etwa 0,1 mm Durchmesser auslaufen. Diesen 23 Stachelkränzen, die übereinander angeordnet waren, entsprechen 6 Reihen von je 23 Gegenelektroden, welche durch die Wand des Eisenkastens in kurzen Porzellanröhren geführt und sämtlich mit dem negativen Pol der Maschine verbunden sind. Jeder Stachelkranz ist gegen den anderen um einen Winkel von 2,5° verschoben. Eine Drehung der Welle um 2,5° bewirkt also, dafs die Spitzen des nächsten Stachelkranzes in dieselben Vertikalebenen treten, in denen zuvor

[1]) Siehe Zeitschr. f. Elektrochemie 9 (1903) 382.

[2]) Angaben siehe Zeitschr. f. angew. Chemie (1905) 18, 217.

die Spitzen des darüber liegenden Kranzes sich befunden haben. Die Gegenelektroden sind kleine Platiniridium-Häkchen. So oft eine Spitze dem Häkchen auf kürzestem Abstand sich nähert, schlägt der Funke über, und der Bogen entzündet sich. Die rasche Achsendrehung dehnt ihn, indem sie die Spitze entfernt, bis er bei etwa 15 cm Länge abreifst. Inzwischen haben sich die Bogen an anderen Kränzen entzündet, die ihrerseits bei der Drehung wieder abreifsen. In der Sekunde kommen auf diese Art 6900 Bögen zustande. Die Zahl der gleichzeitig brennenden Bogen beträgt etwa 250—300. Die gesamte in Form von Gleichstrom zugeführte Energie ist 10000 Watt, nämlich 1 Amp. bei 10000 Volt. Auf den Bogen entfallen danach etwa $3 \cdot 10^{-3}$ Amp. Diese winzige Stromstärke, verbunden mit grofser mittlerer Bogenlänge, bedingt, dafs der Bogen eine aufserordentlich geringe Dicke erhält. Die Luft, welche durch den Apparat geblasen wird, verweilt deshalb im einzelnen Bogen nur eine winzige Zeit, welche zur Erhitzung und Gleichgewichtseinstellung genügt, den Strahlungsverlusten aber viel weniger Gelegenheit bietet, als die Anordnung von Mc. Dougall und Howles. Obwohl nun der Apparat den Gasen den Eintritt in einen zweiten Bogen und die Wiedererhitzung bequem gestattet, fallen doch die Ausbeuten bedeutend günstiger aus als bei den Bögen von Mc. Dougall und Howles, indem mit einer Kilowattstunde 88,3 g Salpetersäure oder 770 kg pro Kilowattjahr erreicht werden.

Technische Anordnung von Birkeland und Eyde.

Noch ein wenig weiter sind Birkeland und Eyde mit einem Apparat gelangt, der gegenüber der Konstruktion von Bradley und Lovejoy erhebliche praktische Vorteile bietet. Sein Prinzip ist durch Fig. 14 dargestellt[1]). Ein Wechselstrombogen brennt mit hoher Spannung zwischen Kupferelektroden. Ein starkes Gleichstrommagnetfeld bläst den Bogen unablässig von der Erzeugungsstelle weg, so dafs er sich zu einem Halbkreis dehnt und schliefslich abreifst. Ein Bogen folgt dem anderen. Dabei wandern diejenigen, die der einen Wechselstromphase angehören, nach oben, die anderen nach unten. Dadurch kommt das Bild zustande, das durch die punktierten Linien angedeutet ist. Die ganze »Bogenscheibe« ist in einem flachen, hochkant

[1]) Das Verfahren von Birkeland und Eyde wird von der Actieselskabet det Norske Kvaelstofcompagni in Arundal in Norwegen ausgeübt. Das Verfahren von Bradley und Lovejoy scheint nicht im Betrieb zu sein.

stehenden Kasten untergebracht, durch welchen die Luft hindurchgeführt wird. Die Ausbeute erreicht 900 kg Salpetersäure pro Kilowattjahr und ist gelegentlich auf 950 kg getrieben worden.

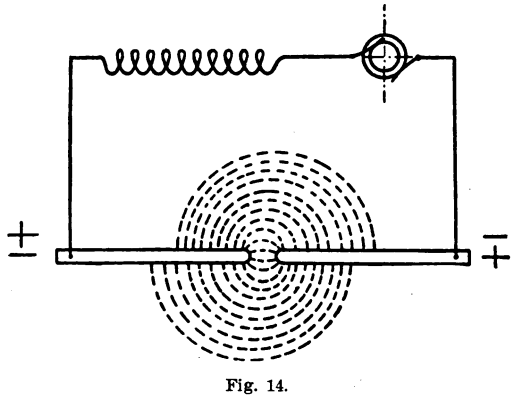

Fig. 14.

Die Form von Birkeland und Eyde, wie diejenige von Bradley und Lovejoy ermöglicht, dafs sich ein Luftüberschufs den Gasen beimengt, die den Bogen passiert haben. Die Gase enthalten dann in beiden Fällen nur 2—3 % nitrose Dämpfe (vorzugsweise NO_2, Übergang in N_2O_4 findet bei dem kleinen Partialdruck auch bei niedriger Temperatur nur in mäfsigem Umfange statt).

Technisches Ergebnis theoretisch betrachtet.

Vergleicht man die Ausbeute mit der theoretischen Rechnung, so sieht man, dafs man viel weiter schwerlich gelangen wird. Sind doch 50 % dessen bereits erreicht, was man bei momentaner Abkühlung von 4200° C auf gewöhnliche Temperatur gewinnen könnte. Vorwärmung der Gase, die eine grofse Ersparnis an elektrischer Energie bedingen könnte, ist sicherlich schwer durchzuführen, ohne dafs der ganze Apparat heifser wird und die Abkühlungsgeschwindigkeit abnimmt. Mc. Dougall und Howles haben mit heifser Luft nur schlechtere Ausbeuten erzielt. Das Interesse an gröfserer Kraftausbeute ist auch angesichts des Erreichten nicht mehr das hauptsächliche. 900 kg Salpeterstäure entsprechen 200 kg Stickstoff in gebundener Form. Der gebundene Stickstoff hat einen Marktwert von 1 Mk. pro Kilo. Die Kilowattstunde im Jahr ist an günstigen Stellen mit etwa 40 Mk. zu erzeugen. Die bisherige Ausbeute bedeutet also, dafs die Kraftkosten $^1/_5$ vom Marktwerte des Erzeugnisses ausmachen.

Unter diesen Umständen hängt die technische Durchführung der Luftverbrennung an dem Problem, die Überführung des Stickoxydes mit Wasser und Luft in Salpetersäure möglichst einfach und vollkommen zu gestalten. Die elektrische Anordnung kann diesen Teil des Verfahrens erleichtern, indem sie so eingerichtet wird, dafs der Gehalt an Stickoxyd im Gase möglichst grofs ausfällt. Damit ergibt sich, dafs eine weitere Vervollkommnung nach der elektrischen Seite durch gleichzeitige Steigerung der Bogentemperatur und der Abkühlungsgeschwindigkeit unter Vermeidung nachträglicher Verdünnung der Gase mit überschüssiger Luft angestrebt werden kann.

Rückkehr der Betrachtung zu Explosionsvorgängen.

Die Gleichgewichtsrechnungen, welche Nernst an die Bunsenschen Versuche geknüpft hat, stehen nicht ganz vereinzelt da.

Ein anderes Beispiel dieser Art haben wir in der Hoitsemaschen Berechnung des Wassergasgleichgewichtes kennen gelernt, ein drittes ist gegeben durch Le Chateliers[1]) Betrachtung des Déaconprozesses nach Versuchen von Hautefeuille und Margottet[2]) über die Verteilung des Wasserstoffs zwischen Chlor und Sauerstoff bei der Explosion eines Gemenges der drei Gase. Der Gedanke selbst, aus der Verteilung eines Stoffes beim Explosionsvorgange die Gleichgewichtsverhältnisse bei der Explosionstemperatur abzuleiten, ist von Horstmann schon vor langer Zeit ausgesprochen worden.

Indessen sind die früheren Rechnungen einerseits an Fällen durchgeführt, bei denen die spez. Wärmen für die Temperaturbestimmung zu unsicher sind, anderseits ist auf die Reaktionsgeschwindigkeit und Abkühlungsgeschwindigkeit nicht entsprechend Rücksicht genommen, sondern vorausgesetzt, dafs das Gleichgewicht erreicht und bei der Abkühlung nicht verschoben wird.

Temperaturmessung in extremen Gebieten.

Wenn man in die Gleichgewichtsverhältnisse bei sehr hohen Temperaturen einen Einblick gewinnen will, so ist offenbar besonders wichtig, dafs man für die hohen Temperaturen selbst sichere Werte finden kann. Nun läfst sich ja, wie wir in der V. Vorlesung gesehen haben, die Temperatur und die Lage des Gleichgewichts im Prinzip aus Explosionsdrucken gleichzeitig herleiten. Aber wir haben dort auch die bedeutenden

[1]) Compt. Rend. 109, 664.
[2]) Compt. Rend. 109, 641.

Unsicherheiten kennen gelernt, welche diese von Mallard und Le Chatelier befolgte Methode in sich schliefst. Von besonderem Interesse ist deshalb, dafs die Temperatur oberhalb der unsern gewöhnlichen Instrumenten zugänglichen Grenze[1]) optisch bestimmbar ist.

Ältere Versuche optischer Temperaturbestimmung.

Die Strahlungserscheinungen glühender fester Körper hat schon Ed. Becquerel[2]) zu Temperaturbestimmungen benutzt. Eine praktische Anwendbarkeit gewann die Methode zuerst durch Le Chatelier[3]). Es ist ein nahe liegender Gedanke, auf photometrischem Wege die Lichtstärke zu bestimmen, die ein Körper bei verschiedenen relativ niederen und darum anderweitig mefsbaren Temperaturen pro Flächeneinheit ausstrahlt, aus den Messungen eine Formel für die Abhängigkeit seiner Flächenhelligkeit von der Temperatur empirisch zu ermitteln und mit Hilfe dieser Formel eine Kurve oder Formel zu konstruieren und ins Gebiet höherer Temperaturen zu extrapolieren. Diese optische Methode hat aber einen gröfseren Anklang erst gefunden, nachdem durch das Studium der Strahlungserscheinungen die Gesetzmäfsigkeiten der Strahlung in den letzten Jahren klarer herausgearbeitet worden sind.

Bolometrische Erforschung der Strahlungsgesetze.

Die Strahlungsgesetze sind »bolometrisch« untersucht worden, d. h. mit Apparaten, welche auf sie fallende Strahlen jeder Wellenlänge verschlucken und in Wärme verwandeln, die sich durch Temperaturerhöhung merklich macht. Die Temperaturerhöhung läfst sich sehr genau durch Feststellung der Änderung verfolgen, welche der elektrische Widerstand des strahlungaufnehmenden Körpers erfährt, wenn man als solchen einen metallischen Leiter, am besten ein dichtes System feiner platinierter Platinstreifen benutzt. Das Bolometer ist als Strahlungsmesser unersetzlich, weil es für lange Wärmewellen wie die kürzesten Lichtwellen empfindlich ist, aber seine Benutzung erfordert eine Sorgfalt und Mühe, die seine Nebenverwendung zur Temperaturmessung bei chemischen Versuchen so gut wie ganz ausschliefst. Die bolometrisch gefundenen Ergebnisse haben darum keine praktische Methode bolometrischer Temperatur-

---

[1]) Neuerdings hat W. C. Heraeus ein Thermoelement gebaut, das bis gegen 2000° verwendbar ist. Doch ist dieses Werkzeug der Temperaturbestimmung noch nicht durchgebildet.

[2]) Ed. Becquerel, Ann. Chim. Phys. 86 (1863) 49.

[3]) Le Chatelier, Comp. Rend. 114 (1892) 214.

messung begründet. Wohl aber hat die optische Temperaturmessung auf der Grundlage der bolometrischen Ergebnisse Bedeutung gewonnen.

Grundlage der Strahlungslehre: Kirchhoffs erste Überlegung.

Die gesamte Strahlungsmessung fufst auf zwei Überlegungen von Kirchhoff.[1]) Die eine derselben findet ihren kürzesten Ausdruck in dem Satze, dafs jeder Körper dieselben Strahlen aussendet, die er bei gleicher Temperatur auch absorbiert. Ein Körper, der alle auf ihn fallenden Strahlen bei jeder Temperatur absorbiert, heifst nach Kirchhoff absolut schwarz. Seine Strahlung, die man kurz die »schwarze Strahlung« nennt, ist bei gleicher Temperatur gröfser als die jedes anderen Körpers und zwar sowohl in Summa als für jede einzelne Wellensorte. Häufig bezeichnet man seine Strahlungsintensität im Vergleich zu der anderer Körper als eins, so dafs die Strahlung irgend eines andern Körpers durch den Bruchteil ausgedrückt wird, den sie von der »schwarzen« Strahlung bei gleicher Temperatur ausmacht.[2]) In diesem Falle ist für jeden Körper das Emissionsvermögen E gleich seinem Absorptionsvermögen A. Bezeichnet man hingegen das Strahlungsvermögen des absolut schwarzen Körpers mit S, so ist

$$\frac{E}{A} = \frac{S}{1} = S.$$

Temperaturstrahlung und Lumineszenz.

Diese Sätze gelten mit einer überaus wichtigen Einschränkung. Die Strahlung mufs eine reine »Temperaturstrahlung« sein, darf also allein durch die Hitze und nicht durch chemische oder elektrische Prozesse hervorgerufen sein. Strahlung aus elektrischen oder chemischen Ursachen nennt man Lumineszenz. Ein lumineszierender Körper kann sehr viel mehr strahlen als der absolut schwarze Körper bei derselben Temperatur. Ein Gas im Geifslerschen Rohr leuchtet beim

[1]) Über die ältere Literatur siehe Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik, 5. Aufl., Bd. IV, Strahlung, 3. Kapitel, Leipzig 1899. Eine Übersicht der neueren Ergebnisse, namentlich der eigenen Arbeiten, gibt Lummer, Ziele der Leuchttechnik. München 1903. Hinsichtlich der theoretischen Gesichtspunkte vgl. man Drudes ausgezeichnetes Lehrbuch der Optik. Leipzig 1900.

[2]) Die Strahlung des absolut schwarzen Körpers ist vom Brechungsindex des umgebenden Mediums abhängig und zwar seinem Quadrat proportional. Die Brechungsindizes der Gase sind aber von dem der Luft so wenig verschieden, daß man diese Veränderlichkeit völlig vernachlässigen kann.

Durchgang elektrischer Entladungen durch Lumineszenz; Phosphor leuchtet aus demselben Grunde, wenn er sich oxydiert. Bei höherer Temperatur haben wir die Erscheinung der Lumineszenz beim grünen Innenkegel jeder mit starker Luftzufuhr brennenden Bunsenflamme und allgemeiner bei jeder Gasexplosion vor uns. Jede Gasflamme, in welcher nicht feste Partikeln (Kohle) oder Salzdämpfe glühen, leuchtet, wenn nicht ausschliefslich so doch wesentlich durch Lumineszenz. Feste Stoffe zeigen hingegen bei hoher Temperatur relativ selten eine andere als Temperaturstrahlung.

Feste Körper. Körper, die nicht absolut schwarz sind, lassen Strahlung entweder durch oder reflektieren sie. Kennt man Reflexionsvermögen[1]) und Durchlässigkeit[2]) für eine bestimmte Temperatur, so ist damit das Absorptionsvermögen[3]) und zugleich das Strahlungsvermögen (bezogen auf das des absolut schwarzen Közpers gleich eins) gegeben. Die Durchlässigkeit ist für viele feste Stoffe, wie man sofort erkennt, Null. Durch ein Stück fester Kohle, massiven Platins oder ähnliche Gebilde geht bei nennenswerter Dicke keinerlei Licht- oder Wärmestrahlung bei irgend einer Temperatur hindurch. Der Unterschied in der Strahlung gegen den absolut schwarzen Körper ist also nur im Reflexionsvermögen begründet.

Flammen. Flammen, in denen feste Partikeln oder Salzdämpfe glühen, verhalten sich, von Lumineszenzerscheinungen ganz abgesehen, im allgemeinen anders. Eine gewöhnliche Leuchtgasflamme, in der fester Kohlenstoff glüht, ist noch stark durchlässig für Strahlung, wie man schon daran erkennt, dafs man durch sie hindurchsehen kann. Je reicher an glühenden Partikeln sie ist, um so mehr nimmt ihre Durchsichtigkeit ab. Sie ist als undurchlässig für Strahlung anzusehen, wenn ein dahinter gestellter Spiegel oder an Stelle dessen eine zweite gleiche Flamme die Strahlung nicht mehr erhöht. Das Reflexionsvermögen solcher Flammen ist hingegen fast immer minimal. Man kann sich davon überzeugen, indem man ein Bündel Sonnen- oder Lichtbogenstrahlen quer hindurchsendet und die zuvor gemessene Strahlung erneut beobachtet. Wächst sie merklich, so reflektiert die Flamme offenbar die darauf fallende

[1]) d. h. den Bruchteil der Strahlung, der absorbiert wird.
[2]) d. h. den Bruchteil der Strahlung, der durchgelassen wird.
[3]) d. h. der Bruchteil der Strahlung, der absorbiert wird.

Strahlung zu einem merklichen Anteile. Wächst sie nicht, so ist kein in Frage kommendes Reflexionsvermögen vorhanden.

Reflexionsvermögen R, Absorptionsvermögen A und Durchlassungsvermögen D für Strahlung ergeben stets die Summe 1

$$A + R + D = 1.$$

Ist der Körper undurchlässig, also D gleich Null, so ist

$$A = 1 - R.$$

Graue und farbige Strahler.

Ist das Reflexionsvermögen R des undurchlässigen Körpers zwar nicht Null (Fall des absolut schwarzen Körpers), aber (für alle Wellenlängen) bei allen Glühtemperaturen dasselbe[1]), so ist sein Absorptionsvermögen und folglich sein Strahlungsvermögen in festem Verhältnis zu dem des absolut schwarzen Körpers. Ein solcher Körper heifst bolometrisch grau. Ist das Reflexionsvermögen eines Körpers (für verschiedene Wellenlängen bei gleicher Temperatur oder insgesamt) bei wechselnder Temperatur veränderlich, so entfernt sich der Körper je nach der Temperatur mehr oder weniger von der Strahlung des schwarzen Körpers. Er ist dann ein selektiver Strahler und wird gelegentlich im bolometrischen Sinne »farbig« genannt. Die Bezeichnungen »grau« und »farbig« darf man nicht auf das Aussehen beziehen, das der Körper dem Auge darbietet. Ein Körper kann alle möglichen Farben bei gewöhnlicher Temperatur haben und doch dem absolut schwarzen Körper im Strahlungsverhalten bei hoher Temperatur aufserordentlich nahe stehen; er kann auch umgekehrt bolometrisch farbig sein und dem Auge bei gewöhnlicher Temperatur völlig weifs erscheinen. Der Grund liegt zum Teil darin, dafs die Farbe, die ein Körper bei gewöhnlicher Temperatur zeigt, mit seiner Glühfarbe nichts Direktes zu tun hat. Aber ein anderer Umstand ist mindestens ebenso wichtig.

Kleinheit des optisch wirksamen Wellenbezirks.

Unsere Farbenempfindung gründet sich nur auf die Absorptionserscheinungen in dem engen, unserem Auge sichtbaren Wellenbezirk zwischen 0,4 und 0,8 μ ($\mu = 0{,}001$ mm), während das Strahlenspektrum, das man mit dem Bolometer untersucht, von den kürzesten Wellen bis zu 19 μ, gelegentlich auch noch

[1]) Dabei ist stillschweigend vorausgesetzt, dafs die Strahlung stets unter demselben Winkel, am einfachsten senkrecht, auf den bestrahlten Körper trifft. Denn das Absorptions- und damit das Strahlungsvermögen ist nur beim absolut schwachen Körper unabhängig von der Richtung der Strahlung.

weiter reicht. Gerade auf die nichtsichtbare Strahlung aber kommt es bolometrisch an, denn im Gebiet der nichtsichtbaren Strahlung ist die Strahlungsenergie bei allen Temperaturen, die wir praktisch realisieren, ganz ungemein viel gröfser als im sichtbaren Bereiche.

Die zweite Überlegung von Kirchhoff.

Die zweite Überlegung von Kirchhoff, auf welcher die Strahlungslehre sich aufbaut, betrifft die Verwirklichung des absolut schwarzen Körpers. Nach Kirchhoff besteht die schwarze Strahlung im Innern jedes völlig geschlossenen Hohlraumes, der allseitig von gleichtemperierten Wänden umgeben ist, die keine Strahlung hindurchlassen. In einem solchen Raum ist jedes Strahlenbündel nach Qualität und Intensität so beschaffen, als ob es von einem vollkommen schwarzen Körper derselben Temperatur herkäme.[1])

Die Verwirklichung des absolut schwarzen Körpers.

Von diesem Satze zur Verwirklichung des absolut schwarzen Körpers war ein kleiner Schritt. Doch wurde derselbe erst 40 Jahre nach Kirchhoffs Darlegung durch Wien und Lummer[2]) getan. Wenn nämlich jedes Strahlenbündel im geschlossenen, undurchlässigen, gleichtemperierten Hohlraum der Strahlung des schwarzen Körpers genau entspricht, so wird die Strahlung, die durch ein kleines Loch aus einem solchen Hohlraume austritt, nicht in meſsbarem Umfange von der schwarzen Strahlung verschieden sein. Will man vollends vorsichtig sein, so kann man die Innenwände des Hohlraumes mit einer Schicht sehr wenig reflektierenden Materials überziehen. Lummer und Pringsheim[3]) wählten dafür ein Gemenge von Chrom-, Nickel- und Kobaltoxyd. Später hat man an Hand der Versuche von Lummer und Pringsheim erkannt, daſs es auf solche Feinheiten gar nicht ankommt. Die »schwarze Strahlung« wird von jedem Hohlraum mit gleichtemperierten Wänden geliefert, dessen Öffnung nicht gar zu groſs ist.

Versuche von Lummer und Pringsheim.

Als Hohlraum verwendeten Lummer und Pringsheim bei ihrer Untersuchung ein einseitig geschlossenes Porzellanrohr, das nach vorn offen war und von einem stromdurchflossenen, elektrisch geglühten Platinblech umhüllt war. Die Temperatur

[1]) Über den Beweis siehe Pringsheim, Verhandl. d. Deutschen physik. Gesellschaft 3 (1901) 83.

[2]) Wien und Lummer, Wied. Ann. 56 (1895) 451.

[3]) Verhandl. d. Deutschen physik. Gesellschaft Bd. 1 (1899) 23 und 215.

in diesem Rohre wurde durch ein eingeführtes Thermopaar (Platin-Platinrhodium nach Le Chatelier) gemessen. Damit liefs sich der Zusammenhang von schwarzer Strahlung und Temperatur bis 1500° C verfolgen. Die Beobachtungsergebnisse bestätigten nun auf das schlagendste ein Gesetz, welches Stefan empirisch und danach Boltzmann[1]) schärfer aus theoretischen Überlegungen und mit der notwendigen Beschränkung auf den absolut schwarzen Körper abgeleitet hatte. Es besagt, dafs die Gesamtmenge der Strahlung, welche ein absolut schwarzer Körper bei T^0 der absoluten Skala hergibt, der vierten Potenz seiner absoluten Temperatur proportional ist.[2]) Nennen wir die Strahlungsintensität E, so ist $E\,d\lambda$ die gestrahlte Energie für einen Spektralbezirk von unendlich kleiner Breite. (Der Buchstabe λ

[1]) Wied. Ann. 22 (1884) 31 und 291.

[2]) Das Gesetz läfst sich als eine einfache Folge der Beziehung (Seite 22) auffassen, welche lautet Ableitung des Strahlungsgesetzes.

$$U = A - T\frac{dA}{dT}.$$

Die Strahlung übt als fortschreitende Wellenbewegung (wie jede fortschreitende Wasserwelle) auf das betroffene Gebilde einen Druck. Genau wie man nun den Druck, welchen die Gasmoleküle auf die ebene Wand eines umschliefsenden Behälters durch ihre in allen Richtungen erfolgenden Stöfse üben, seit Joule (O. E. Meyer, Kin. Theorie der Gase, Breslau 1899, § 10) ersetzt denkt durch dreimal weniger zahlreiche, aber durchweg senkrecht erfolgende Stöfse, genau so kann man den von einer allseitigen Strahlung gegen eine absolut schwarze Fläche geübten Druck hervorgebracht denken durch eine $^1/_3$ so starke rein vertikale Zustrahlung. Nun ist aber die Besonderheit des absolut schwarzen Körpers, dafs er alle Strahlung, die auf ihn fällt, verschluckt. Damit folgt, dafs $^1/_3$ von der allseitigen Strahlung, die er aufnimmt, als Druck wirksam und bei Verbindung des absolut schwarzen Körpers mit einer passenden Maschine arbeitsfähig ist. Gleichgewicht unter maximaler Arbeitsleistung wird also am absolut schwarzen Körper bei allseitiger Bestrahlung und konstanter Temperatur bestehen, wenn er bei Aufnahme der Strahlungsenergie E zugleich die Arbeit $^1/_3 E$ mechanisch abgibt. Setzen wir für die Abgabe der Gesamtenergie U demgemäfs $-E$ und für die abgegebene Arbeit A zugleich $^1/_3 E$, so folgt

$$-E = {}^1/_3 E - \frac{T}{3}\frac{dE}{dT}$$

oder

$$4E = T\frac{dE}{dT}$$

Integration liefert das Stefan-Boltzmannsche Gesetz.

bezeichnet dabei die Wellenlänge.) Die Gesamtstrahlung des absolut schwarzen Körpers ist also nach Stefan-Boltzmann:

$$\int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} E\,d\lambda = s \cdot T^4,$$

wo s eine empirisch zu bestimmende Konstante ist. Die ausgezeichnete Bestätigung, die das Gesetz bis 1500° fand, erlaubte Lummer und Pringsheim, nachdem sie s aus diesen Versuchen gewonnen hatten, die Temperatur aus der bolometrisch gemessenen Strahlung eines absolut schwarzen Körpers zu bestimmen, den sie bis 2000° C erhitzten. Er bestand aus einem Kohlenrohr mit verdickten Enden, an welche Stromzuführungen angeschlossen waren.

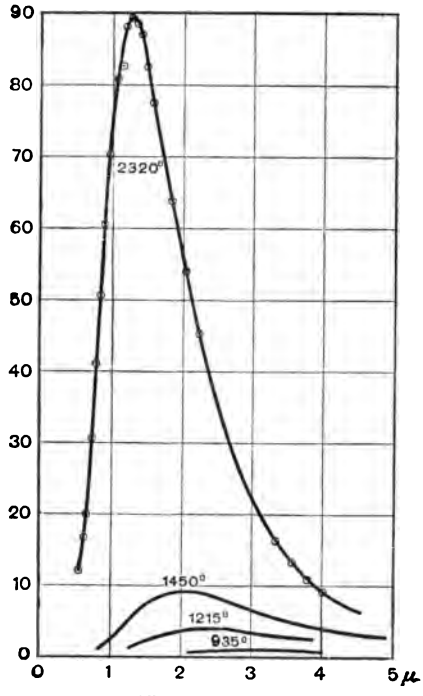

Fig. 15.

Strahlungsenergie und Temperatur.

Den Zusammenhang von Strahlungsenergie und Temperatur bei verschiedenen Temperaturen des absolut schwarzen Körpers stellt Fig. 15 dar.

Die Wellenlängen in μ (Tausendstel-Millimeter) sind auf der Abszissenachse, die Strahlungsintensität in willkürlichem Mafs auf der Ordinatenachse aufgetragen. Es ist bemerkenswert, wie klein noch bei der höchsten der eingetragenen (absoluten) Temperaturen der sichtbare Anteil der Gesamtstrahlung zwischen 0,8 und 0,4 μ ist.

Die einzelnen auf der höchsten Strahlungskurve erkennbaren Beobachtungen sind durch Messung der spektral zerlegten Strahlung mit dem Bolometer gewonnen. Die Zerlegung geschieht am besten mit einem Sylvinprisma, das noch für sehr lange Wellen (19 μ) durchlässig ist. (Flufsplat ist bis 12 μ durchlässig.)

Maximalstrahlung und Verschiebungssatz von Wien.

Diese Messungen der Strahlungsenergie für die einzelnen Wellenlängen besitzen unabhängig von der Bedeutung, die sie für die Festlegung der Kurve der Gesamtenergie haben, noch eine selbständige besondere Wichtigkeit. Sie erlauben nämlich, für verschiedene Temperaturen durchgeführt, bei jeder die Wellenlänge herauszufinden, bei welcher die Strahlung ein Maximum ist. Diese Wellenlänge aber ist mit der Temperatur durch zwei Überlegungen von Wien verknüpft, die man als als den Wienschen »Verschiebungssatz« zu bezeichnen pflegt. Danach ist für den absolut schwarzen Körper einmal

$$\lambda_m \cdot T = \text{const}',$$

anderseits

$$E_m = \text{const}'' \, T^5$$

Die Strahlungsintensität E_m für diejenige Wellenlänge λ_m, bei welcher die Strahlung am stärksten ist, geht also der fünften Potenz der Temperatur beim absolut schwarzen Körper parallel, während diese Wellenlänge selbst durch den Quotienten const'/T gegeben ist. Den Wert der Konstante const' haben Lummer und Pringsheim zu 2940 bestimmt. Wir entnehmen aus dieser für mannigfache Überlegungen wertvollen Zahl z. B., dafs das Maximum der Strahlungsenergie, also der Gipfel der bolometrischen Strahlungskurve, in das dem Auge sichtbare Gebiet von 0,8 bis 0,4 μ in dem Temperaturbezirk von 3700° bis 7400° absolut fällt.

Blankes Platin als Minimalstrahler.

Diese für den absolut schwarzen Körper gültigen Beziehungen haben nun eine wertvolle Ergänzung durch die Untersuchung des Verhaltens gefunden, welches das sehr stark reflektierende, dem schwarzen Körper also relativ sehr fernstehende blanke Platin als Strahler zeigt. Ohne diese Untersuchung wären die Gesetze der schwarzen Strahlung Grenzgesetze, von denen die Strahlung freiglühender fester Stoffe sehr weit abweichen könnte. Die Untersuchung des blanken Platins liefert hingegen die Kenntnis des Verhaltens eines undurchlässigen festen Stoffes, der durch sein hohes Reflexionsvermögen den Charakter eines Minimalstrahlers besitzt. Wir entnehmen daraus die Grenzen, zwischen denen das Strahlungsverhalten schwächer reflektierender und dabei undurchlässiger Stoffe, wie Kohle, Eisenoxyd etc., eingeschlossen sein mufs, wenn nicht Lumineszenzerscheinungen hinzutreten oder, wider unser Erwarten, das Reflexionsvermögen (von Kohle, Eisenoxyd etc.) bei hoher Temperatur über das des blanken Platins hinausgehen sollte. Es ist von besonderem

Interesse, daſs die Strahlung des blanken Platins derjenigen des absolut schwarzen Körpers noch relativ nahe steht. Die Form, welche die Kurven der Strahlungsenergie besitzen, ist ganz die nämliche. Nur folgt die Gesamtenergie der Strahlung nicht der vierten, sondern der fünften Potenz der absoluten Temperatur. Die Verschiebung der Maximalstrahlung genügt der Formel

$$\lambda_m T = 2630,$$

die sich von der für den schwarzen Körper gültigen Beziehung nur durch den etwas kleineren Wert der Konstante unterscheidet. Die geringe Veränderung, welche die Vertauschung des absolut schwarzen Körpers gegen das blanke Platin bedingt, ist für die Temperaturbestimmung aus Strahlungserscheinungen von hohem Werte. Sie allein gibt uns die Möglichkeit, ohne wesentlichen Fehler die Methoden, die im Prinzip nur für den absolut schwarzen Körper zulässig sind, auf feste, undurchlässige Stoffe von merklichem Reflexionsvermögen, wie z. B. den Kohlefaden einer Glühlampe oder einen glühenden anderen Leiter, näherungsweise anzuwenden.[1])

Optische Temperaturbestimmung auf Grund der Strahlungsgesetze.

Bleiben wir zunächst bei der schwarzen Strahlung, so bietet sich auf Basis der Strahlungsgesetze ein optischer Weg zur Temperaturbestimmung des schwarzen Körpers, wenn wir entweder für die Strahlungsintensität einer einzelnen Wellenlänge im sichtbaren Gebiet oder für die gesamte sichtbare Strahlung den Zusammenhang mit der Temperatur feststellen können. An Stelle des Bolometers wird dann als Meſsinstrument das handliche Photometer verwendbar und die von der Flächeneinheit (1 qmm) des schwarzen Körpers ausgestrahlte Helligkeit (sog. Flächenhelligkeit) liefert — entweder direkt oder nach spektraler Zerlegung und Aussonderung einer Wellenlänge beobachtet — direkt die Temperatur des Körpers.

Wien-Planck'sche Formel.

Für die Intensität einer beliebigen einzelnen Wellenlänge hat Wien einen Ausdruck entwickelt, den Planck[2]) auf Grund der Erfahrungsergebnisse verbessert hat. Er lautet danach

$$E = \frac{a\lambda^{-5}}{e^{\frac{b}{\lambda T}} - 1}.$$

[1]) Man vergleiche die Diskussion auf der Naturforscherversammlung in Hamburg. Physik. Zeitschr. 3 (1901—1902) 97.

[2]) Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft 2 (1900) 202.

Man kann diese Formel, in der a und b zwei empirisch zu bestimmende Konstanten sind leicht, umformen in

$$E = a\lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{b}{\lambda T}} \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{b}{\lambda T}}} \right).$$

Für kleine Wellenlängen wird der eingeklammerte Bruch für alle uns erreichbaren Temperaturen, wie sich am Beobachtungsmaterial ergibt, stets sehr nahezu eins. Die Klammer kann also weggelassen werden. Nimmt man die Logarithmen, so folgt:

$$ln\, E = ln\, a - 5\, ln\lambda - \frac{b}{\lambda T}.$$

Beobachtet man die Intensität der Strahlung für denselben Körper und dieselbe Wellenlänge zweimal, einmal bei T' und einmal bei T'', so folgt

$$ln \frac{E'}{E''} = \frac{b}{\lambda} \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'} \right).$$

Die Konstante b ist aus den Untersuchungen von Lummer und Pringsheim über das Strahlungsverhalten des schwarzen Körpers mit Hilfe der Wien-Planckschen Formel berechenbar. Sie liegt in der Nähe von 14 600.

Wanners Spektrophotometer.

Diese theoretische Ableitung bildet die Grundlage eines ebenso handlichen wie wertvollen optischen Temperaturmessers, den Wanner[1]) angegeben hat. Wanner beobachtet gleichzeitig die Flächenhelligkeit eines schwarzen Körpers und die einer Mattscheibe, die durch eine Glühlampe erhellt ist. Die beiden Hälften des Gesichtsfeldes gehören beiden Strahlungsquellen gesondert zu. Im Instrument wird durch eine gradsichtige Prismenanordnung das Licht spektral zerlegt und durch Blenden die Wellenlänge 0,6563 μ (nebst den unmittelbar benachbarten Wellenlängen) herausgeschnitten. Im Lichtweg von der Mattscheibe zum Auge sind zwei Nicolsche Prismen angeordnet, die stärker oder schwächer gekreuzt werden können und damit eine gröfsere oder geringere Schwächung der Flächenhelligkeit der Mattscheibe bewirken. Die Ablesung der Winkeldrehung des analysierenden Nicolschen Prismas erlaubt diese Lichtschwächung ohne weiteres quantitativ zu bestimmen. Stellt man bei gleicher Leuchtkraft der Glühlampe auf einen absolut schwarzen Körper

[1]) Physik. Zeitschr. 3 (1901) 112.

einmal bei T', das andere Mal bei T'' ein und dreht den beweglichen Nicol beidemal so, dafs Helligkeitsgleiche eintritt, so hat man in dem Verhältnis der beiden Einstellungen zugleich das der Strahlungsintensitäten des absolut schwarzen Körpers (für die Wellenlänge 0,6563 μ und dieselbe Strahlungsfläche). Kennt man die Temperatur des absolut schwarzen Körpers im einen Falle, so kann man sie mit Hilfe der zuvor gegebenen Formel für den anderen Fall sofort berechnen. Um von der Helligkeitsänderung der Glühlampe bei längerer Benutzung unabhängig zu werden, wählt man zur Einstellung die Temperatur des schwarzen Körpers T' so, dafs seine Intensität für die Wellenlänge $\lambda = 0{,}6563$ gerade derjenigen gleich ist, welche die »Hefnerlampe« besitzt. Die v. Hefnersche Amylazetatlampe wird technisch allgemein als Einheit der Lichtstärke benutzt. Sie ist bequem reproduzierbar und entspricht in ihrer Strahlung einem (für jedes Exemplar des Instrumentes durch eine einmalige Bestimmung leicht fixierbaren) bestimmten Werte der Temperatur des absolut schwarzen Körpers.

Das Instrument mifst von etwa 900° aufwärts bis zu 2000° C. Höher kann man nicht gut mit der Glühlampe kommen, ohne dafs deren Faden stark verstaubt und das Glas der Lampe trübe wird. Doch hindert nichts, eine andere Strahlungsquelle von höherer Temperatur statt der Glühlampe zu benutzen.

Anwendung des Wannerschen Instrumentes.

Das Innere von technischen Schmelzöfen und von glühenden Röhren sendet so nahe die schwarze Strahlung aus, dafs man das Wannersche Instrument zur Messung der Temperatur von solchen Hohlräumen ohne jedes Bedenken benutzen kann. Aber auch frei glühende, zusammenhängende, feste Flächen werden in ihrer Temperatur mit seiner Hilfe ohne erheblichen Fehler erkannt, wenn sie aus Stoffen bestehen, die zwischen das blanke Platin und den absolut schwarzen Körper fallen. Lummer und Pringsheim haben mit einem anderen Photometer aber nach derselben Methode blankes Platin und den absolut schwarzen Körper bei 1100° abs. und bei 1880° abs. verglichen und die Abweichung bei dem tieferen Wert zu 40°, bei dem höheren zu etwas über 100° C gefunden. Für schlechtere Reflektoren als Platin, z. B. für den Kohlenfaden einer Glühlampe werden die Fehler noch kleiner sein. Ein besonderer Vorteil des Instrumentes besteht darin, dafs es an die Genauigkeit sehr geringe Anforderungen stellt, mit der man die Gesichtsfeldhälften photometrisch gleich einstellt. Der Zuwachs der Strahlungsintensität

mit der Temperatur ist so aufserordentlich grofs, dafs ein Einstellungsfehler von 10% bei der Temperatur des schmelzenden Platins nur 10° C ausmacht.

Messung der Gesamthelligkeit.

Statt die Flächenhelligkeit für eine einzige Wellensorte zu bestimmen, kann man schliefslich die Gesamthelligkeit für alle sichtbaren Wellensorten mit dem gewöhnlichen Photometer bestimmen. Der Ausdruck von Wanner gilt für jede einzelne Wellensorte im sichtbaren Gebiet. Ich glaube, dafs die einfachste Erweiterung desselben durch die meines Wissens anderweitig noch nicht vorgebrachte Überlegung gegeben ist, dafs man das ganze sichtbare Wellengebiet von 0,4 bis 0,8 μ, welches ja im Vergleich zu dem ganzen bolometrisch wirksamen Bezirk der Wellenlängen recht schmal ist, einfach als eine Unschärfe oder Verbreiterung einer mittleren Wellenlänge betrachtet, für die wir zunächst 0,6 μ setzen. Man erhält dann für die ohne spektrale Zerlegung photometrisch mefsbare Flächenhelligkeit des schwarzen Körpers $H_,$ und $H_{,,}$ bei den Temperaturen $T_,$ und $T_{,,}$

$$ln \frac{H_,}{H_{,,}} = \frac{b}{0{,}6}\left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'}\right) = \text{const}\left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'}\right).$$

Für den Faktor $\frac{b}{0{,}6}$ findet man, wenn man für b (mit Wanner) den (etwas unsicheren) Wert 14500 nimmt, den Wert 24170. Bezeichnen wir diejenige Temperatur, bei der die Flächenhelligkeit des absolut schwarzen Körpers (pro 1 qmm) gleich der Lichteinheit (1 Hefnerkerze) ist mit $T_{H=1}$ so geht der Ausdruck über in

$$ln\, H_, = \text{const}\left(\frac{1}{T_{H=1}} - \frac{1}{T'}\right)$$

oder, wenn wir in die Konstante mit $T_{H=1}$ dividieren, und diesen Quotienten α nennen:

$$ln\, H_, = \alpha\left(1 - \frac{T_{H=1}}{T'}\right).$$

Gesamthelligkeit und Temperatur.

Diesen Ausdruck hat Rasch[1]) auf Grund anderer wohl minder einfacher Überlegungen gewonnen und an Zahlen geprüft, welche Lummer und Pringsheim einerseits und Nernst[2]) anderseits aus photometrischen Messungen der Gesamthelligkeit gewonnen haben. Rasch setzt $\alpha = 12{,}943$ und $T_{H=1} = 2068{,}4$ abs. d. i. 1795° C.

[1]) Drudes Ann. 14 (1904).

[2]) Physik. Zeitschr. 4 (1903) 733.

Damit ergeben sich die berechneten Flächenhelligkeiten der folgenden Tabelle:

		Helligkeit in HK pro qmm	
	°C	beobachtet	berechnet
1)	1175	0,0042	0,0039
2)	1325	0,0220	0,0222
3)	1435	0,0635	0,0653
4)	1690	0,50	0,500
5)	1690	(0,47)	0,500
6)	1780	0,91	0,909

Der Wert 5 ist von Nernst anscheinend durch Extrapolation bestimmt. Die Temperatur 1780° C stellt den Platinschmelzpunkt nach Holborn und Wien dar. Rechnet man rückwärts aus a den Wert der Strahlungskonstante b mit Hilfe der Beziehung

$$a \cdot \lambda \cdot T_{(H-1)} = b,$$

indem man λ zu 0,6 setzt, so folgt:

$$b = 16062$$

während wir

$b = 14500$ (nach Lummer und Pringsheim 14600)

erwarten müssen. Der Unterschied ist nicht erheblich und läfst sich darauf zurückführen, dafs aus physiologischen, in der ungleichen Intensitätsempfindlichkeit des Auges für die verschiedenen Lichtfarben gelegenen Gründen für die mittlere Wellenlänge (als deren Verbreiterung das Gesamtspektrum von 0,4 bis 0,8 μ aufgefafst ist) eine etwas kürzere Wellensorte, nämlich 0,55 μ, einzusetzen ist.

Versuche von Lummer und Kurlbaum.

Die Beziehung läfst sich ferner an Angaben von Lummer und Kurlbaum[1]) über die Gesamtstrahlung des blanken Platins prüfen. Lummer und Kurlbaum haben dafür die Formel

$$\frac{H'}{H''} = \left(\frac{T'}{T''}\right)^x$$

angegeben, wo x mit der Temperatur variiert. Nehmen wir die Logarithmen, so folgt

$$ln \frac{H'}{H''} = x \, ln \frac{T'}{T''}.$$

Beachten wir, dafs T' und T'' nahe benachbart sein müssen, wenn x in diesem Ausdruck als ein fester Wert einsetzbar sein

[1]) Verhandl. d. Deutschen physik. Gesellschaft 2 (1900) 91.

soll, und bezeichnen wir den Unterschied von T' und T'' durch ΔT, so folgt:

$$ln \frac{T'}{T''} = ln \frac{T'' + \Delta T}{T''} = ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T''}\right).$$

Nach den Regeln über das Rechnen mit kleinen Gröfsen ist aber

$$ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_{,,}}\right) = \frac{\Delta T}{T_{,,}} = \frac{T_{,} - T_{,,}}{T_{,,}}.$$

Somit geht die Lummer-Kurlbaumsche Formel über in

$$ln \frac{H_{,,}}{H_{,}} = \mathrm{x} \cdot \frac{T_{,} - T_{,,}}{T_{,,}}.$$

Dieser Ausdruck aber wird mit dem früheren identisch, wenn wir x gleich konst./T_1 setzen, denn wir erhalten dann

$$ln \frac{H_{,,}}{H_{,}} = \text{konst.} \frac{T_{,} - T_{,,}}{T_{,,} \cdot T_{,}} = \text{konst.} \left(\frac{1}{T_{,,}} - \frac{1}{T_{,}}\right).$$

Lummer und Kurlbaum haben eine Tabelle der Werte von x für verschiedene Temperaturen des blanken Platins gegeben, die im folgenden angeführt ist. Zugefügt sind die Produkte $\mathrm{x} \cdot T$, welche die Konstante des eben gewonnenen Ausdruckes darstellen müssen, wenn derselbe richtig abgeleitet ist.

Absol. Temperatur T	900	1000	1100	1200	1400	1600	1900
Exponent x	30	25	21	19	18	15	14
Produkt x T	27000	25000	23100	22800	25200	24000	26600

Die Produkte x T sind in der Tat, wie man sieht, nahezu konstant. Die Werte liegen um den Mittelwert 24920, wie Rasch hervorhebt, herum. Für die Konstante b folgt damit bei Zugrundelegung der Wellenlänge 0,55 μ der Wert 13706.

Dafs die Konstante b für das blanke Platin den Wert 13706 und für den schwarzen Körper den Wert 14500 zeigt, entspricht ziemlich genau dem für diese beiden Grenzfälle von Lummer und Pringsheim ermittelten Unterschiede

$$\lambda_m T = 2940 \text{ (schwarzer Körper)}$$
$$\lambda_m T = 2630 \text{ (Platin, blank).}$$

Beispiel Anwendur optischen peraturbe mung

Die Berechnung der absoluten Temperatur aus der Flächenhelligkeit fester, glühender Stoffe nach der Formel

$$ln H_{,} = 12{,}943 \left(1 - \frac{2068{,}4}{T'}\right)$$

erscheint danach bis zu recht hohen Temperaturen berechtigt, insbesondere dann, wenn die Strahlung aus einem Rohr oder

Hohlraum kommt. Nernst hat sich für Berechnung des Iridiumschmelzpunktes aus der bei dieser Temperatur in einem Hohlraum beobachteten Gesamtstrahlung pro 1 qmm, die er zu 12,1 ± 0,6 HK fand, der Annahme bedient, dafs x in der Formel von Lummer-Kurlbaum bei hoher Weifsglut konstant gleich 14 zu setzen oder allenfalls vom Platinschmelzpunkt aufwärts gleich 13 zu nehmen ist. Damit ergäbe sich der Iridiumschmelzpunkt zu 2203° bzw. 2338° C. Mit Hilfe der eben erläuterten Formel hingegen findet ihn Rasch aus Nernsts Beobachtung zu 2285° (bzw. mit einem etwas gröfseren Wert für α [13,02] zu 2287° C). Heraeus hat den Iridiumschmelzpunkt wohl entschieden zu hoch mit 2400° C angegeben.

Betrachtung der Verhältnisse bei chemischen Gleichgewichtsbestimmungen.

Wenn uns die optische Temperaturbestimmung fester Stoffe und insbesondere der Innenräume von Röhren danach mit erheblicher Genauigkeit möglich ist, so bleibt weiter zu fragen, welchen besonderen Nutzen wir von ihr für Gleichgewichtsbeobachtungen bei hoher Temperatur ziehen können. Hier fällt ins Gewicht, dafs wir an undurchlässigen Gefäfssubstanzen sehr arm sind, die über 1500° standhalten. Kohlegefäfse sind nicht dicht zu machen und Metallgefäfse, unter denen solche aus Iridium am wichtigsten sind, können darum nur mit Einschränkung verwendbar werden, weil sie bei intensiver Weifsglut weder die chemische Widerstandsfähigkeit, noch die sichere Undurchlässigkeit für Gase bewahren, die ihnen in der Kälte eigentümlich ist.

Unbeschränkt zugänglich sind uns hingegen die offenen Flammen, und darum ist deren Temperaturmessung auf optischem Wege für uns besonders interessant.

Messung an leuchtenden Flammen.

Hier sind nun freilich die experimentellen Ergebnisse noch etwas unvollkommen. Zunächst hat für die Kohlenstoffflammen (Leuchtgasflamme, Kerzenflamme, Azetylenbrenner gewöhnlicher Art etc.) Kurlbaum[1]) eine Methode der Temperaturbestimmung angegeben, die sehr übersichtlich ist. Er benutzt das von ihm und Holborn konstruierte Spektrophotometer, dessen Prinzip darin besteht, dafs durch ein rotes Glas ein Glühlampenfaden und ein durch eine Linse in der Ebene des Glühlampenfaden entworfenes Bild einer strahlenden Fläche zugleich betrachtet werden. Ist die Rotstrahlung des Glühlampenfadens und der Fläche gleich stark, so hebt sich der Faden weder hell noch

[1]) Physik. Zeitschr. 3 (1901—1902) 187, 332.

dunkel von der leuchtenden Fläche ab. Kurlbaum stellt nun zunächst die Glühlampe bei verschiedener Temperatur auf den absolut schwarzen Körper ein. Sobald der Faden der Glühlampe verschwindet, führt er jedesmal eine Kerzenflamme vor die Öffnung des absolut schwarzen Körpers. Ist die Strahlung der Kerze (in dem beobachteten Bezirk der Rotstrahlung) kleiner als diejenige des absolut schwarzen Körpers, so wirft die Kerze Schatten, das Bildfeld wird dunkler, und der Kohlefaden erscheint bei ihrer Zwischenschiebung hell auf dunklem Grunde. Ist die Strahlung der Kerze aber gröfser, so vermehrt sie die Helligkeit im Bildfeld, in welchem der Kohlefaden nun dunkel sich abhebt. Die Temperatur des absolut schwarzen Körpers, bei welcher die Einschiebung der Kerze nichts ändert, stellt zugleich die Kerzentemperatur dar, wenn das Reflexionsvermögen der Kerze Null und ihr Absorptionsvermögen dem des schwarzen Körpers gleich, also eins ist. Die Bedingung, unter welcher die Temperaturbestimmung aus der photometrischen Beobachtung des untersuchten Wellenbezirks sich richtig ergibt, läfst sich leicht schärfer formulieren, wenn man sich der beiden Sätze erinnert (s. S. 261 u. 263):

$$A + R + D = 1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{a)}$$

und

$$E : A = S_2 : 1 \text{ oder } E = AS_2 \quad \ldots\ldots \quad \text{b)}$$

Hier bezeichnet E das Strahlungsvermögen der Flamme bei der Flammentemperatur für den untersuchten Wellenbezirk, A das Absorptionsvermögen der Flamme bei der Flammentemperatur für diesen Wellenbezirk, S_2 das Strahlungsvermögen und 1 das Absorptionsvermögen des absolut schwarzen Körpers bei derselben Temperatur für dieselben Wellen. Nehmen wir nämlich an, dafs bei irgend einem (von der Flammentemperatur möglicherweise abweichenden) Hitzegrad des absolut schwarzen Körpers die Einschiebung der Kerze in den Strahlengang im Bildfelde nichts ändert, so gilt

$$E + DS_1 = S_1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{c)}$$

Hier hat E dieselbe Bedeutung wie zuvor. D ist das Durchlassungsvermögen der Flamme für die untersuchte Wellensorte im Rot und S_1 das Strahlungsvermögen des absolut schwarzen Körpers für diese Wellensorte bei der Temperatur, bei welcher die Einschiebung der Kerze die Helligkeitsgleichheit im Gesichtsfelde nicht stört. Diese Formel ergibt sich aus der einfachen Überlegung, dafs bei Einschiebung der Kerze deren Strahlungs-

vermögen E samt der durchgelassenen Strahlung DS_1, bei Wegnahme der Kerze aber die ungehinderte Strahlung S_1 des absolut schwarzen Körpers wirkt. Daraus folgt aber weiter mit Hilfe von b):

$$AS_2 + DS_1 = S_1$$

oder mit Hilfe von a):

$$S_2 = S_1 \frac{1-D}{A} = S_1 \frac{A+R}{A} = S_1 \left(1 + \frac{R}{A}\right).$$

Indem wir die Strahlung des schwarzen Körpers S_1, die tatsächlich bei der Einstellungstemperatur herrscht, für die Strahlung S_2 desselben ansehen, die er bei der Flammentemperatur aussenden würde, machen wir einen Fehler, der allein vom Verhältnis des Reflexionsvermögens der Flamme zu ihrem Absorptionsvermögen

$$\frac{R}{A}$$

abhängt und so gut wie Null wird, wenn dieses Verhältnis sehr klein wird. Die Methode wird also auch dann noch richtige Ergebnisse liefern, wenn das Absorptionsvermögen erheblich hinter dem des absolut schwarzen Körpers zurückbleibt, vorausgesetzt nur, dafs das Reflexionsvermögen gering genug ist.

Unsicherheit der Temperaturmessung an der leuchtenden Flamme.

Lummer und Pringsheim[1]) haben gegen Kurlbaums Beobachtungen, welche in der beschriebenen Art angestellt zum Wert 1431° C für die Kerzenflamme führen, eingewandt, dafs $\frac{R}{A}$ einen erheblichen Wert hat. Sie haben D zu 0,8 bestimmt und vermutet, dafs R 0,05 bis 0,1 beträgt. Damit ergibt sich allerdings für $\frac{R}{A}$ ein von Null (Fall des absolut schwarzen Körpers) merklich verschiedener Wert und für die Kerzenflamme eine höhere Temperatur als 1431°. Dagegen führt Kurlbaum (l. c.) Bestimmungen von R ins Feld, nach denen R nur etwa 0,01 beträgt. Damit wird der Quotient $\frac{R}{A}$ so klein, dafs man ihn vernachlässigen kann und 1431° erscheint als richtige Temperatur. Aber nun wendet sich Stewart[2]) gegen die Messung von Lummer und Pringsheim und findet, dafs man D bei der Kerzenflamme zu 0,96 setzen müsse, wenn R von Kurlbaum richtig bestimmt ist. Damit wird dann $\frac{R}{A}$ wieder recht merklich grofs und die

[1]) Physik. Zeitschr. 3 (1901—1902) 233.

[2]) Physik. Zeitschr. 4 (1902) 1.

Temperaturbestimmung mit 1431° nennenswert zu niedrig. Spektrobolometrische Verfahren haben, wie man aus dem Vergleich der Resultate von Lummer und Pringsheim und Stewart erkennt, keine sichereren, sondern noch schwankendere Werte geliefert.

Allgemein ist, wie schon früher erwähnt, das Reflexionsvermögen der Flammen immer klein. Der Fehler der Bestimmung nach Kurlbaum hängt also von der Strahlendurchlässigkeit ab und wächst mit ihr. Je dicker und undurchsichtiger von in ihr schwebendem Kohlenstoff die Flamme ist, um so richtiger wird das Meſsergebnis, weil der Wert $\frac{R}{A}$ um so kleiner wird. Anderseits bedingt ein gegebener Wert von $\frac{R}{A}$ einen um so kleineren Fehler in der Temperaturbestimmung, je höher die Temperatur ist. Denn bei dem riesigen Anwachsen der Strahlung mit der Temperatur bedeutet eine Vernachlässigung von $\frac{R}{A}$, die einen Fehler von 100% in der Bestimmung der Strahlungsintensität mit sich bringt, schon bei 1430° nur einen Temperaturfehler von 120° C.

Messung nicht leuchtender Flammen.

Bei den nicht leuchtenden Flammen ist die optische Temperaturmessung nur möglich, wenn man die Flamme färbt. Dazu verwendet Fery[1]) Salzdämpfe, vorzugsweise Kochsalzdampf. Er nimmt an, daſs die Natriumlinie dann rein durch Temperaturstrahlung leuchtet[2]); ferner, daſs alle Lumineszenzstrahlung der Flamme für die Wellenlänge dieser Linie Null ist, schlieſslich, daſs die Durchlässigkeit der gefärbten Flamme (für die untersuchte Wellenlänge) klein und der Quotient $\frac{R}{A}$ folglich nahezu Null ist. Daſs das Reflexionsvermögen sehr gering ist, vermag er, wie nicht anders zu erwarten, experimentell zu bestätigen. Trifft alles dies zu, so ist die optische Temperaturbestimmung der mit Kochsalz gefärbten (nicht leuchtenden) Flamme ohne

[1]) Comp. Rend. 137 (1903) 909.

[2]) Diese Annahme stellt im vollen Widerspruch mit Pringsheims Auffassung, nach welcher die Dämpfe der Metalle in der Flamme durch Lumineszenz leuchten. Man vergleiche die mit Nachweisen der Literatur versehene Darstellung in den Rapports présentés au congrès international de Physique Paris 1900 Bd. 2 S. 100 und Kayser Handb. der Spektroskopie Bd. 2.

weiteres mit dem Spektrophotometer möglich. Fery führt sie in der Art aus, dafs er das Spektrum einer Glühlampe betrachtet, die er als schwarzen Körper ansieht, und in den Strahlengang die mit Kochsalz gefärbte Flamme einführt. Solange die Stromstärke der Glühlampe unter einem gewissen Wert ist, erscheint die Natriumlinie der Flamme hell. Bei Steigerung der Stärke der Glühlampenstrahlung wird ein Punkt erreicht, wo die Natriumlinie aus hell in dunkel umschlägt. Diese Umkehr der Spektrallinie ist altbekannt. Kirchhoff hat noch vor der Ableitung seines Strahlungsgesetzes erkannt, dafs farbige Flammen, die für sich allein helle Spektrallinien liefern, dann (an derselben Stelle des Spektrums) dunkle Linien entstehen lassen, wenn das Licht einer Lichtquelle durch sie hindurchfällt, welches Strahlen derselben Wellenlängen, aber von gröfserer Intensität aussendet. Kirchhoffs Erklärung der Fraunhoferschen Linien beruht auf demselben Versuch. Neu tritt hier nur die quantitative Beziehung zwischen Flammentemperatur und der Temperatur der anderen Lichtquelle (Glühlampenfaden) hinzu, deren Auswertung durch die Erforschung des Zusammenhangs von Strahlung und Temperatur bei festen, glühenden Stoffen erst möglich, wenn auch keineswegs sicher geworden ist. Methodisch ist Ferys Verfahren dem Kurlbaumschen ganz gleich, insofern auch letzteres im Prinzip auf der Umkehrung der Spektrallinien beruht. Praktisch ist der Ersatz des absolut schwarzen Körpers durch die Glühlampe für die Genauigkeit ein Nachteil. Wird die Glühlampenstrahlung als Temperaturfunktion mit Hilfe des schwarzen Körpers bestimmt, so ist ihre Benutzung natürlich ganz einwandfrei. Das Ergebnis, welches Fery für die Bunsenflamme erhält, ist sehr gut. Er findet:

Volle Luftzufuhr	Halbe Luftzufuhr	Ohne Luftzufuhr
1871°	1812°	1712° C

Für einige andere Flammen erscheinen die von ihm beobachteten Werte minder wahrscheinlich.

Thermoelektrische Temperaturmessung in Flammen.

Bei der augenblicklichen Lage der Sache wird man für die Temperaturbestimmung entleuchteter Flammen sicherlich die thermoelektrische Bestimmung der Flammentemperatur vorziehen, wo sie möglich ist.[1]) Diese Bestimmungsweise erfordert bestimmte

[1]) Bezüglich der Bestimmung hoher Temperaturen auf anderen Wegen (mit dem Luftthermometer, dem Kalorimeter, dem elektrischen Widerstandsthermometer, dem Schrumpfungspyrometer und den Seeger-

und wichtige Vorsichtsmafsregeln, wenn man nicht sehr irrige Werte finden will. Ein Beispiel der in solchem Falle möglichen Irrtümer bieten Baikoffs Versuche über die Temperatur der Bunsenflamme.[1]) Baikoff beobachtet in der Vertikalachse der Flamme eines entleuchteten Bunsenbrenners von der Spitze des Innenkegels aufwärts, indem er die Lötstelle eines Thermoelementes dort einführt. Danach schiebt er über die Lötstelle eine Hülse aus Quarz und macht eine zweite Serie von Bestimmungen. Drittens beobachtet er mit einem blanken Platinüberzuge über dem Quarzröhrrchen. Er findet im ersten Falle Temperaturen zwischen 1350° und 1391°, im zweiten Falle solche zwischen 1110° und 1133°, im dritten dazwischenliegende, den Beobachtungen mit ungeschütztem Element mehr als jenen mit Quarzhülle sich nähernde Werte. Die Temperaturangabe des von Quarz umgebenden Thermoelementes ist also am niedrigsten. Baikoff sieht sie für die Flammentemperatur an und glaubt die höheren Temperaturen durch katalytische Wirkungen des Platins bedingt.

Die naheliegende Erklärung, dafs ungleiche Strahlung die ungleichen Werte bedingt, glaubt er durch den Nachweis zu widerlegen, dafs die Erscheinung nicht geändert wird, wenn die Flamme mit einem »heifsen« Schornstein umgeben wird. Man erkennt sofort, dafs bei dem riesigen Anwachsen der Strahlungsintensität mit der Temperatur ein allenfalls auf beginnende Rotglut erhitzter Schornstein für die Strahlungsverhältnisse von Stoffen, die in der 1500°—1800° heifsen Flamme sich befinden, noch sehr wenig ausmacht. Ich habe mich noch zum Überflufs überzeugt, dafs es genügt, statt eines blanken Platinüberzuges Platin

---

kegeln) sei auf die ausgezeichnete Schrift von Le Chatelier und Boudouard (Températures élevées, Paris 1900) wiederholt verwiesen. Ich entnehme derselben hier nur die Angabe einiger oft benutzten Temperaturfixpunkte

	Siedepunkt		Schmelzpunkt
Wasser	100	Silber	962
Naphtalin	218	Gold	1065
Schwefel	445*)	Platin	1780
Zink	930**)		

*) Bei 760 mm Druck; 1 mm Druckänderung ändert um 0,095°.
**) » » » » ; » » » » » 0,15°.

Zahlreiche wertvolle Literaturangaben findet man ferner bei Bredig, Chemie der extremen Temperaturen, Leipzig 1901.

[1]) Chemiker-Zeitung 28 (1904) 1107.

in feiner Verteilung auf den Quarz zu bringen, um das Aufsteigen der Temperatur in ein Absteigen zu verwandeln[1]). Wir werden weiterhin sehen, dafs für eine katalytische Temperatursteigerung im Innern der Bunsenflamme überhaupt keine Möglichkeit ist.

Bedingungen richtiger thermoelektrischer Messung an der Flamme.

Zu einer richtigen thermoelektrischen Auswertung der Flammentemperatur ist es in erster Linie erforderlich, den Strahlungsverlust des Thermoelementes zu kennen. Waggener[2]), Nichols[3]), sowie White und Traver[4]) haben gefunden, dafs die Temperatur, welche die Lötstelle des Thermoelementes anzeigt, in einer fast genau linearen Beziehung zu der Dicke des Elementes steht. Mifst man also mit Thermoelementen von verschiedener Dicke, so erhält man Angaben, mittels deren man auf die Temperatur schliefsen kann, welche ein Thermoelement von der Dicke Null anzeigen würde. Wählt man dabei das dünnste Thermoelement nicht dicker als 0,1 mm, so ist die Extrapolation nicht sehr stark (etwa 30° bis 100° C, je nach der Flammentemperatur und Drahtdicke). Durch einfache Beobachtung der Angabe eines dickeren Thermoelementes findet man Zahlen, die um Hunderte von Graden zu niedrig sind. Waggener leitet für den heifsesten Teil der Bunsenflamme eine Temperatur ab, die wenig über 1785° C liegt. Berkebusch[5]) hat nach einer ganz anderen, allerdings nicht sehr genauen Methode 1830° C gefunden. Damit in Einklang steht, dafs ein äufserst feiner Platindraht, wie schon Bunsen fand, und wie Waggener, Fery und andere bestätigen, in der Bunsenflamme eben zum beginnenden Schmelzen zu bringen ist. Der Schmelzpunkt des Platins liegt aber bei 1780° C. Ferys früher erwähnte Bestimmung liegt mit 1871° C in demselben Bereich. Schliefslich erhält man Zahlen von derselben Gröfse, wenn man den Heizwert des Leuchtgases (mit dem Junkersschen Kalorimeter), ferner die aus der Volumeneinheit des Leuchtgases bei

[1]) In der russischen ausführlichen Veröffentlichung von Baikoff finden sich übrigens Mitteilungen über Versuche mit aufgeschnittener Platinhülse, welche Baikoff selbst nicht mit seiner Auffassung von der katalytischen Temperaturerhöhung vereinigen kann. Vgl. Chem. Zentralblatt 1905. I. 1357.

[2]) Wied. Ann. 58 (1896) 579.

[3]) Journ. Franklin Inst. 150 (1900) 374.

[4]) Journ. Soc. Chem. Ind. (1902) 1012.

[5]) Wied. Ann. 67 (1899) 649.

vollständiger Verbrennung hervorgehenden Mengen an Kohlensäure und Wasserdampf und den für diese vollständige Verbrennung erforderlichen Luft-Sauerstoff analytisch bestimmt und mit den gebräuchlichen Werten für die spez. Wärmen der Gase die erreichbare Maximaltemperatur berechnet.

Die lineare Extrapolation thermoelektrischer Messungen auf die Drahtdicke Null führt also, wie wir an diesen Zahlen erkennen, für die Höchsttemperatur der Bunsenflamme zu guten Werten. Bei niederen Temperaturen ist sie noch erheblich sicherer, da die Strahlungsverluste dann viel kleiner sind und die extrapolierte Temperatur nur wenig diejenige des dünnsten Thermoelementes übertrifft.

Einfluſs der Erhitzungsdauer in der Flamme.

Das Thermoelement darf bei den Messungen immer nur kurze Zeit in der Flamme belassen werden. Dauerndes Glühen ruft in dem Platinrhodiumdraht, wie Waggener gezeigt hat, Unhomogenitäten hervor, welche falsche Angaben zur Folge haben.

Einfluſs des inneren Widerstandes.

Bei Benutzung dicker Thermoelemente kann man bekanntlich die thermoelektrische Kraft mit Hilfe eines Voltmeters von hohem Widerstande direkt finden. Dünne Thermoelemente haben insbesondere in der Hitze einen so hohen Eigenwiderstand, daſs man sich durchaus der Kompensationsmethode zur Messung ihrer Kräfte bedienen muſs.

Einfluſs der Lage der Drähte.

Die Lage der Thermodrähte zueinander innerhalb der Flamme ist nicht ohne Einfluſs auf die Anzeige. Die in die Lötstelle zusammenlaufenden Enden parallel nebeneinander zu legen, ist nicht empfehlenswert. Dagegen genügt es, um gute Ergebnisse zu erhalten, wenn man die der Lötstelle zunächst befindlichen Drahtteile in eine gerade Linie ausstreckt.

Alle Messungen müssen so ausgeführt werden, daſs die beiden Drähte des Thermopaares in symmetrischen und darum gleich heiſsen Flammenpartien sich befinden. Jede einseitige Erhitzung des einen Drahtes in der Nähe der Lötstelle ruft Fehler durch Wärmeleitung im Draht hervor, die durch die Extrapolation auf die Dicke Null nicht beseitigt, sondern vergröſsert werden.

Die thermoelektrische Temperaturmessung in der Bunsenflamme ist von mir in Gemeinschaft mit Richardt zur Bestimmung des Wassergasgleichgewichtes in der Bunsenflamme benutzt worden.

Die Ergebnisse, die durch Allner bestätigt und erwartet worden sind, wurden schon in der IV. Vorlesung erwähnt.

Zum Verständnis des Verfahrens wollen wir die Bunsenflamme ein wenig näher betrachten.

Die Bunsenflamme.

Die Bunsenflamme gewährt ein ziemlich verschiedenes Bild, wenn man den Gehalt an Primärluft, d. h. an Luft, die an der Brennerdüse zutritt und sich im Brennerrohr dem Leuchtgas vor der Verbrennung beimengt, nur um wenige Prozente verändert. Läfst man die Flamme zunächst leuchtend brennen und erhöht durch langsames Öffnen der Luftwege den Primärluftgehalt, so tritt beim Verschwinden der leuchtenden Teilchen zunächst eine unscharfe Trennung in einen Innen- und Aufsenkegel auf. Mit Vermehrung der Primärluft wird der Innenkegel aufserordentlich viel kleiner, schärfer begrenzt und heller leuchtend. Seine Lichtfarbe ist dann ein ausgeprägtes Grün, das sich vom Violett der äufseren Flamme deutlich abhebt. Gasflammen dieser Art erzeugt man im Laboratorium gerne mittels des sogenannten Teclubrenners. Im Haushalt findet man sie bei allen modernen Gaskochern. Jeder Auerbrenner, den man anzündet, nachdem Strumpf und strumpftragende Gabel weggenommen sind, zeigt dieselbe Flamme.

Beruhigung der Bunsenflamme.

Wenn man diese Flamme mit Hilfe eines Teclubrenners erzeugt, so findet man leicht, dafs der grüne Innenkegel mit heftigem Geräusch und unter starkem, raschem Hin- und Herschwanken brennt. Verlängert man das Brennerrohr eines Teclubrenners um einige Dezimeter, so wird die Flamme vollständig ruhig. Die ungleichförmige Mischung und Bewegung in dem kurzen Brennerrohr ist die Ursache für das unruhige Brennen. Das Verlängerungsrohr beseitigt diese Störung. Alle Gleichgewichtsversuche sind mit Flammen von Teclubrennern gemacht, deren Rohr um etwa $^1/_2$ m durch ein Glasrohr von gleichem Lumen verlängert war.

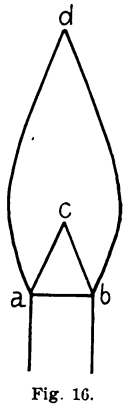

Fig. 16.

Das Flammeninnere.

Man pflegt beschreibend zu sagen, dafs in der Flamme Leuchtgas verbrennt. Der Ausdruck ist unscharf, denn in der Flamme brennt nichts. Die Flamme ist eine Masse glühender Gase, welche allseitig von einer ungemein dünnen Zone umschlossen ist, in der Verbrennung stattfindet. Die Begrenzungszone ist schematisch in Fig. 16 im Schnitt dargestellt. *ab* ist die Brennermündung, *acb* stellt den »Innenkegel«, *adb* den »Aufsenkegel« dar. Im Innenkegel verbrennt Primärluft in Gas zu einem Gemenge von Stickstoff,

Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserdampf und Wasserstoff.[1]) Da die vier Gase CO, H_2, CO_2, H_2O durch die Wassergasreaktion verknüpft sind, so kann man sagen, dafs der Innenkegel mit Stickstoff verdünntes Wassergas liefert. In dem ganzen Raum zwischen Innen- und Aufsenkegel findet man analytisch niemals Sauerstoff. Darin liegt die Begründung für den Satz, dafs in der Flamme nichts verbrennen kann. Im Aufsenkegel *adc* verbrennt, was noch verbrennen kann, zu Kohlensäure und Sauerstoff.

Die Lage des Innen- und des Aufsenkegels gehorchen je einer einfachen Gleichung. Der Innenkegel stellt eine stehende Explosion dar. Seine Lage gehorcht der Bedingung, dafs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung der Fortbewegungsgeschwindigkeit des zutretenden Gasluftgemenges entgegengesetzt gleich ist. Diesen Zusammenhang hat Michelson[2]) zur Bestimmung der Explosionsgeschwindigkeit benutzt. Die Lage des Innenkegels.

Die Lage des Aufsenkegels gehorcht der Bedingung, dafs der pro Zeiteinheit zutretende Luftsauerstoff stöchiometrisch eben ausreicht, um die pro Zeiteinheit von innen zuströmenden brennbaren Anteile völlig in Wasserdampf und Kohlensäure zu verwandeln. Die Lage des Aufsenkegels.

Die Zone *acb* ist einen Millimeterbruchteil dick, und das Gas passiert sie etwa in 0,001 Sek. Die Dicke der Zone *adb* ist mit dem Auge nicht sehr klar erkennbar. Sie ist aber jedenfalls von gleicher Gröfsenordnung.

Die Temperatur in der Zone *acb* beträgt bei sehr starker Luftzufuhr rund 1550° C. Man hat sie früher wegen des hellen Glanzes viel höher geschätzt. Aber das Thermoelement verrät davon nichts. Zur theoretischen Begründung der höheren Temperatur dieser Zone hat man vorgebracht, dafs das zur Verbrennung gelangende Gas vor dem Eintritt in die Verbrennungszone *acb* durch einen von dieser Zone ins frische Gas fliefsenden Wärmestrom stark vorgeheizt und danach durch die Verbrennung weiter erhitzt wird. Man folgerte, dafs es auf diese Weise wärmer werden könne, als wenn es durch die Verbrennungswärme allein von Zimmertemperatur auf die Verbrennungstemperatur gelangte.[3]) Dieser Schlufs ist irrig. Jede Die Temperatur des Innenkegels.

[1]) Aufserdem findet sich darin öfters eine kleine Menge Methan.

[2]) Wied. Ann. 37 (1893) 1.

[3]) Mallard und Le Chatelier, Ann. des mines (8) 4 (1883) 344. Gouy, Ann. Chim. Phys. (5) 18 (1879) 1. Michelson l. c.

in acb verbrennende Schicht mufs an die nachfolgende während ihrer Verbrennung so viel Wärme abgeben, als sie selbst zu ihrer Vorwärmung empfangen hat. Sie kommt also auf keine höhere Temperatur, als wenn sie ohne Vorwärmung von Zimmertemperatur an durch die Reaktionswärme erhitzt wurde. Diese Temperatur kann man aus den kalorimetrischen Werten der Verbrennungswärme rechnen, wenn man die Zusammensetzung des Gase kennt, die aus der Zone acb austreten.

Richardt und ich haben diese Kontrolle ausgeführt und innerhalb der Fehlergrenzen denselben Wert von 1550° gefunden, den die thermoelektrische Messung ergab. Das starke grüne Leuchten des Innenkegels ist also ein Lumineszenzlicht.

Wärmeverluste des Innenkegels.

Die Wärmeverluste bei der Verbrennung in der Zone acb sind klein. Was die Wärmeableitung ins Frischgas anlangt, so hat sie Mache[1]) theoretisch untersucht. Ist c_p die spez. Wärme des zur Verbrennungszone zuströmenden Gases bei konstantem Druck, c_0 die Gasgeschwindigkeit (bezogen auf 0° und 760), ϱ_0 die Dichte des Gasgemisches (bezogen auf 0° C und 760 mm) und k die Konstante der Wärmeleitung, so gilt

$$\frac{k}{c_p} \cdot \frac{d^2 T}{dx^2} + \varrho_0 c_0 \frac{dT}{dx} = 0.$$

Hier bezeichnet T die Temperatur, die in einem Abstand x von der Flamme (nach der Seite des Frischgases) herrscht. Die Integration der Formel und ihre Auswertung für den Fall der Verbrennung von Wasserstoff in Sauerstoff (stehende Knallgasexplosion) führt Mache zu dem Resultat, dafs schon wenige Hundertstel Millimeter von der Flammengrenze entfernt die Zimmertemperatur herrscht. Es findet also ein merklicher Verlust durch Wärmeableitung ins Frischgas nicht statt. Eine kleine Wärmeabgabe ist hingegen durch die Strahlung bedingt. Doch kann sie ihrer Geringfähigkeit wegen vernachlässigt werden.

Zwischen Innen- und Aufsenkegel fehlt dem Gase jede Möglichkeit, Wärme abzugeben. Wohl aber wird es mit der Annäherung an den Aufsenkegel wärmer, denn dort verbrennt das durch den Vorgang im Innenkegel auf 1550° vorgeheizte Gas vollständig, wobei seine Temperatur auf das früher erwähnte Maximum von ca. 1800° steigt.

---

[1]) Wiener Akad. Sitzungsber. 108 IIa (1899) 1152.

Im Einklang damit wird stets, wenn man die Temperaturverteilung zwischen der Vertikalachse der Flamme und dem Mantel *adb* in einer Horizontalen verfolgt, ein Anstieg der Temperatur gegen die Flammengrenze hin beobachtet. Wenn der Flammensaum bei chemischen Schmelzversuchen im allgemeinen nicht als der heifseste Teil erscheint, so liegt das daran, dafs der äufserste Flammensaum etwas vibriert. Der Körper wird also, wenn man ihn nicht etwas tiefer in die Flammen einbringt, von der Aufsenluft bei den Schwankungen des Flammenmantels erreicht und abgekühlt. Auch die Wärmeableitung nach der in der Aufsenluft befindlichen Haltevorrichtung wirkt stärker kühlend, wenn wir die untersuchte Probe nicht etwas tiefer in die Flamme stecken und dadurch den Halter mit heizen. Temperaturverteilung zwischen den Kegeln.

Der Temperaturfall vom Aufsenkegel *adb* nach dem Innenkegel *acb* hin ist viel weniger schroff, als der vom Innenkegel ins Frischgas. Der Grund ist ein doppelter. Einmal leitet das heifse Gas im Raum *adbc* die Wärme aufserordentlich viel besser als das kalte Frischgas. Denn die Wärmeleitungskonstante wächst mit der Temperatur (in erster Annäherung proportional $\sqrt{T}$ [Mache l. c.]). Sodann aber ist die Gasgeschwindigkeit in dem Verhältnis der Mantelflächen *adb* zu *acb* kleiner, so dafs der Rücktransport der abgeleiteten Wärme weniger schnell erfolgt.

Die Verhältnisse der Gaszusammensetzung in der Bunsenflamme sind nicht ohne weiteres einer Untersuchung zugänglich. Es liegt dies daran, dafs die Verbrennungsprodukte des Aufsenmantels *adb*, so weit sie in dessen unterem Teile entstehen, beim Aufsteigen in das Innere der Masse *adbc* gelangen und diese verdünnen. Dadurch verschieben sich auch, wie angemerkt sei, die Temperaturverhältnisse, namentlich im oberen Flammenteil, ein wenig.

Man kann aber der Untersuchung leicht zugängliche Zustände schaffen, wenn man den äufseren Flammenmantel wegstreift. Diesen Kunstgriff haben Teclu[1]) einerseits, Smithells und Ingle[2]) anderseits gefunden. Man erreicht dies einfach durch ein übergeschobenes weiteres Glasrohr von passenden Dimensionen, welches mit einem dicht schliefsenden Stopfen auf das Innenrohr aufgeschoben ist. Man entnimmt die Gröfsenverhältnisse der Fig. 17, in welcher ein Mafsstab mitphotographiert ist. Spaltung der Bunsenflamme.

[1]) Journ. prakt. Chem. 44 (1891) 246.

[2]) Journ. Chem. Soc. 61 (1892) 204.

Der Innenkegel *acb* sitzt auf dem Innenrohr ruhig brennend auf. Der Aufsenkegel *adb* brennt oben an der Öffnung des weiteren Rohres. Da die Gase jetzt auf dem Wege vom Innen-

Fig. 17.

Fig. 18.

zum Aufsenkegel Zeit finden, sich abzukühlen, so zeigen sich naturgemäfs andere Temperaturverhältnisse am Aufsenkegel. Er ist kälter; dagegen tritt bezüglich des Innenkegels keine Veränderung ein. Der Zutritt von Luft in den Raum zwischen Aufsen- und Innenkegel ist bei dieser Anordnung ausgeschlossen,

und man kann aus dem Raum zwischen beiden Kegeln Gasproben zur Untersuchung herausnehmen. Dazu kann man entweder Porzellankapillaren über den Rand des Aufsenrohres einhängen, oder wie dies die Figur 18 zeigt, durch einen seitlichen Stutzen ein horizontal verschiebbares doppelwandiges Platinrohr einführen, zwischen dessen Wänden Wasser fliefst. Wählt man das Kühlwasser lauwarm, und bringt man das Rohr dicht über die Spitze des Innenkegels, so findet eine äufserst plötzliche Temperaturerniedrigung der dort austretenden Gase statt, ohne dafs sich Wasserdampf aus ihnen bereits aufsen am Kühlrohr

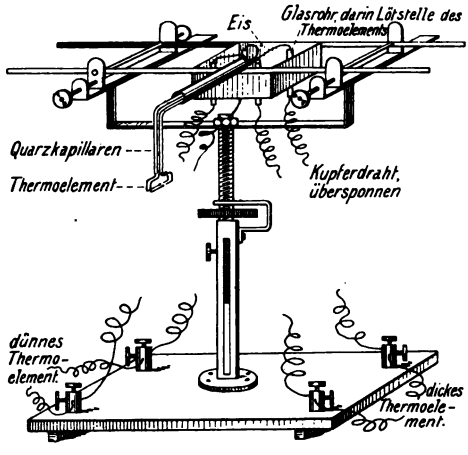

Fig. 19.

absetzte. Man bekommt also die plötzlich abgeschreckten Gase ohne Wasserdampfverlust ins Kühlrohr hinein. Hängt man anderseits ein Rohr über den Rand des Aufsenzylinders ein, so gewinnt man Proben der Gase, die auf dem Wege von der Flamme zur Abnahmestelle Zeit gehabt haben, sich abzukühlen. Um die Flammentemperatur zu messen, lassen sich mit Hilfe der in Fig. 19 dargestellten leicht verständlichen Vorrichtung zwei Thermopaare von verschiedener Drahtdicke (0,3 und 0,1 mm) in Quarzkapillaren durch das Aufsenrohr hinabsenken. Die Feinstellungsvorrichtungen erlauben leicht ihre Lötstellen an genau symmetrisch zur Vertikalachse der Flamme gelegene Punkte zu bringen. Aus den Angaben beider Elemente gewinnt man durch lineare Expolation den Temperaturwert für die Dicke Null des Thermoelementes.

Untersuchung der Gase.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Gasproben mit einer für die Gleichgewichtsberechnung genügenden Genauigkeit ist nicht ganz so einfach, wie man vielleicht zunächst vermutet. Denn die grofse Menge des verdünnenden Luftstickstoffs drückt die Gehalte der anderen Gase stark herab. Versucht man etwa Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff volumetrisch zu bestimmen und mit Hilfe der Kenntnis von der Zusammensetzung des zur Verbrennung gelangenden Gasgemisches den Wert für den Wasserdampf zu berechnen, so fallen die Ergebnisse zu ungenau aus. Dagegen lassen sich befriedigende Resultate erhalten, wenn man überlegt, dafs die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}$$

anfgefafst werden kann als das Produkt $\varkappa \cdot \varkappa'$ zweier Quotienten, nämlich

$$\varkappa = \frac{C_{H_2O}}{C_{CO_2}} \qquad \varkappa' = \frac{C_{CO}}{C_{H_2}}.$$

Von diesen beiden Quotienten kann man den einen dadurch erhalten, dafs man die Gase durch gewogene Absorptionsapparate führt, wie sie bei der organischen Elementaranalyse benutzt werden. Der andere Quotient ergibt sich durch eine einzige über Quecksilber ausgeführte Verbrennung eines von Kohlensäure befreiten Gasanteils. Die bei der Verbrennung eintretende Kontraktion, der begleitende Sauerstoffverbrauch und die Menge der entstehenden Kohlensäure erlauben, mit Hilfe der Bunsenschen Gleichungen[1]) für die Verbrennungsanalysen der Gase sogar noch einen dritten Bestandteil zu berechnen, der in Gestalt von Methan gelegentlich beigemengt ist.

Die Berechnung der Analysen: Wohls Vorschläge.

Die Bunsenschen Volumengleichungen für gasanalytische Verbrennungen hat Wohl[2]) neuerdings angegriffen und durch neue Ausdrücke ersetzen wollen.

Bezeichnet man mit »Kon.« die bei der Verbrennung im gasanalytischen Apparat eintretende Kontraktion, mit CO_2 die Kohlensäuremenge, mit V_0 den Sauerstoffverbrauch — sämtliche Werte gemessen in ccm — so ist, wie Bunsen ausgeführt hat, bei der Verbrennung von je 1 ccm CO bzw. H_2, bzw. CH_4

	CO_2	V_0	Kon.
CO . .	1	$^1/_2$	$^1/_2$
H_2 . . .	0	$_1/_2$	$1^1/_2$
CH_4 . .	1	2	2

[1]) Gasometrische Methoden II. Aufl. 1877. Zweiter Abschnitt.

[2]) Berliner Ber. 37 (1904), 429.

und danach

$$\begin{aligned} CO_2 &= CO + CH_4 \\ \text{Kon.} &= {}^1/_2 CO + 1{}^1/_2 H_2 + 2 CH_4 \\ V_0 &= {}^1/_2 CO + {}^1/_2 H_2 + 2 CH_4. \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser drei Gleichungen berechnet man die drei Gase.

Wohl führt nun an, dafs der Quotient aus Molekulargewicht, geteilt durch Dichte von 0° und 760 mm bei Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Methan sehr nahe an dem für ideale Gase gültigen Wert 22,41 gelegen ist, bei Kohlensäure aber eine gröfsere Abweichung zeigt, indem er nur 22,26 beträgt. Er schliefst daraus, dafs die Avogadrosche Regel für Kohlensäure nicht genau gilt. Das ist durchaus mifsverständlich.

Diskussion der Wohlschen Formeln.

Nach der Formel von van der Waals für die Beziehungen von Druck, Volumen und Temperatur

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

ergibt sich für die Beziehung von Molekulargewicht M und Dichte des Gases[1]) d_0 bei 0° und 760 mm

$$\frac{M}{d_0}(1 + a)(1 - b) = R,$$

a und b sind für Kohlensäure von van der Waals abgeleitet worden zu

$$a = 0{,}00874$$
$$b = 0{,}0023,$$

damit folgt

$$\frac{M}{d_0} \cdot 1{,}00646 = R.$$

Wohls Wert für $\frac{M}{d_0} = 22{,}26$ liefert den vollkommen richtigen Wert für R, sobald wir ihn mit dem Faktor 1,00646 multiplizieren. Die Abweichung stammt also nur daher, dafs Kohlensäure bei 0° und 760 mm kein ideales Gas ist und hat mit der Avogadroschen Regel nichts zu tun.

Rechtfertigung der Bunsenschen Formeln.

Erniedrigt man den Druck der Kohlensäure auf $^1/_3$ Atm. oder weniger, so wird, wie man sich leicht an der Hand der van der Waalsschen Formel überzeugt, die Abweichung vom idealen Verhalten so gering, dafs sie für die Analyse nicht mehr in Frage kommt. Es ist sicherlich richtig, dafs man einen merklichen Fehler begeht, wenn man annimmt, dafs aus 100 ccm

[1]) Van der Waals, Kontinuität usw. Leipzig 1899/1900. Bd. I, S. 85.

reinen Kohlenoxydes und 50 ccm reinen Sauerstoffs bei der Vereinigung 100 ccm Kohlensäure (sämtliche Volumina bei 0° und 760 mm gemessen) entstehen. Man wird dann vielmehr nur 99,4 Volumina erhalten. Aber es ist durchaus unberechtigt, diesem Manko von 0,6 % eine allgemeine Bedeutung beizulegen und Verbesserungen der Bunsenschen Formeln daraufhin vorzuschlagen. Die Sache hat aber noch eine weitere Seite. Der Fall, dafs man reine Kohlensäure bei der gasanalytischen Verbrennung erzeugt, ist sehr selten. Man erhält vielmehr Gasgemenge, von denen die Kohlensäure einen Bruchteil ausmacht. Von diesen Gasgemengen setzt man, indem man Bunsens Formeln für die Gasanalyse benutzt, voraus, dafs sie dem Daltonschen Gesetz gehorchen, nach welchem die Summe der Partialdrucke gleich dem Gesamtdrucke ist. Weichen die Gase einzeln vom Gasgrundgesetz

$$pv = RT$$

merklich ab, wie es die Kohlensäure bei 0° und 760 mm tut, so ist auch das Daltonsche Gesetz nicht mehr erfüllt. Dann aber ist es vollständig unmöglich, mit Hilfe fester Korrektionszahlen, wie Wohl es will, die Analysenergebnisse an Hand der Bunsenschen Formeln zu berechnen, sondern man mufs für jedes Gasgemenge die Beziehungen von Druck und Volumen durch besondere Untersuchung feststellen. Die Aufgabe des Gasanalytikers wird dadurch praktisch undurchführbar. Danach ergibt sich, dafs nicht die Formeln von Bunsen zu verbessern, sondern die Bedingungen gasanalytischer Verbrennung so zu wählen sind, dafs die entstehenden Gase dem idealen Verhalten nahe bleiben und damit den Bunsenschen Formeln entsprechen. Das ist praktisch in genügendem Mafse erreicht, wenn man Kohlensäuregehalte von mehr als 35 % im Endgase vermeidet.

Das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme.

Die Bestimmungen der Zusammensetzung der aus dem Raume zwischen beiden Flammenkegeln entnommenen Gase lieferten nun das Ergebnis, dafs der Ort der Probeabnahme gleichgültig war. Das Verhältnis

$$\frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}$$

änderte sich also nicht, wenn die dem heifsen Innenkegel der Flamme entsteigenden Gase sich bei ihrer Aufwärtsbewegung um mehrere hundert Grad abkühlten. Das zeigte sich ebenso bei reiner Leuchtgas-Luftmischung wie bei Speisung der Flamme mit einer Leuchtgas-Kohlensäure-Luftmischung, welche eine

niedrigere Temperatur bei ihrer Verbrennung erzeugte. So ergab sich bei gleichzeitiger Probenahme oben (*a*) am Ansatz der oberen Flamme und unten (*b*) dicht über der Spitze des stark grün strahlenden Innenkegels für das in Rede stehende Zusammensetzungsverhältnis:

a	3,54	2,58	2,74	2,89	2,92	2,97	2,54
b	3,58	2,68	2,86	2,77	2,82	3,12	2,87
t^0 C	1551	1313	1305	1265	1265	1230	1255.

Die thermoelektrisch bestimmte Temperatur ist beigefügt.

Betrachten wir die Zahlen näher, so ist zunächst unverkennbar, dafs sie bei den sechs Versuchen, bei denen durch Kohlensäurezusatz die Temperatur erniedrigt war, merklich tiefer liegen als bei dem ersten ohne Kohlensäurezusatz angestellten Versuche. In beiden Fällen liegen sie bei den Werten, die nach unseren früheren Überlegungen (S. 126) dem Gleichgewichte der Wasserreaktion entsprechen. Daraus liefs sich als wahrscheinlich entnehmen, dafs bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe im Innenkegel der Bunsenflamme das Gleichgewicht erreicht wird, welches beim Verlassen des Kegels so schwer beweglich wird, dafs die Gase beim Durcheilen des Abkühlungsgebietes ihr Zusammensetzungsverhältnis nicht ändern.

Grenzen der Gleichgewichtseinstellung und Stabilisierung in der Bunsenflamme.

Zur Prüfung des Schlusses, dafs das Gleichgewicht erreicht wird, dienten eine Reihe weiterer Versuche, bei denen Leuchtgas und Leuchtgas-Kohlensäuregemische benutzt wurden. Ihre bestätigenden Ergebnisse ergänzte Allner, indem er für Gemenge aus Methan-Kohlenoxyd-Wasserstoff, Methan-Wasserstoff und Benzol-Kohlensäure-Wasserstoff den gleichen Nachweis erbrachte. Er untersuchte dann weiter, welche Grenzen diesem Zusammenhang gesetzt seien und fand ein sehr charakteristisches Resultat. Alle relativ kalten Flammen (unter 1100° C), die er durch Verbrennung von Kohlensäure-Wasserstoff und Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen erzeugte, ergaben keine Gleichgewichtseinstellung. Die viel heifsere Flamme des mit Luft gemengten Benzoldampfes (ca. 2000° C) anderseits entliefs aus ihrem Innenkegel die Gase nicht mit demselben Zusammensetzungsverhältnis, mit dem sie am oberen Ende des Aufsenzylinders in die obere Flamme eintraten. Daraus ergibt sich folgendes: Zur Erreichung des Gleichgewichtes ist die Reaktionszeit in der Zone stehender Explosion (Flammeninnenkegel) bei weniger als 1100° C nicht zureichend. Bei höherer Temperatur stellt sich hingegen das Gleichgewicht

ein. Dies Gleichgewicht bleibt auf dem Abkühlungsweg unverändert (festgefroren), wenn die Temperatur nicht über 1500° liegt. Ist der Innenkegel heifser, so verschiebt es sich zunächst im Abkühlungsgebiet und bleibt bei etwa 1500° C hängen. Durch Steigerung der Abkühlungsgeschwindigkeit (Einführung eines gekühlten Rohres) erhält man bei der ca. 2000° heifsen Flamme demnach andere Werte als bei langsamerer Kühlung.

Numerische Ergebnisse.

Die Ergebnisse werden aus folgender Zusammenstellung deutlich werden. Eingeklammerte Temperaturen sind aus Verbrennungswärmen und spez. Wärmen berechnet, nicht eingeklammerte thermoelektrisch gemessen. Die Gleichgewichtswerte sind der Spalte 5 Tabelle Seite 126 entnommen. Die gefundenen Werte des Zusammensetzungsverhältnisses bilden meist Mittel aus mehreren Versuchen bzw. deren Grenzwerte.

Gasart	Temperatur	$\frac{c_{CO} \cdot c_{H_2O}}{c_{CO_2} \cdot c_{H_2O}}$		
	°C	gefunden	berechnet	
$CO_2 + H_2$	(890—1037)	0,2	1,2—1,8	Gleichgewicht nicht erreicht.
$CO + H_2$	990—1083	3,2	1,6—1,9	
$C_6H_6 + CO_2 + H_2$	1190	2,4	2,5	Gleichgewicht wird im Innenkegel erreicht und friert alsbald fest.
$C_6H_6 + CO_2 + H_2$	1280	2,3	2,9	
$CH_4 + CO_2 + H_2$	1246	2,6	2,8	
$CH_4 + H_2$	ca. 1400	3,1	3,46	
Leuchtgas + CO_2	1255	2,6—2,8	2,8	
Leuchtgas + CO_2	1265	2,9	2,87	
Leuchtgas + CO_2	1305—1324	2,6—2,9	3,1	
Leuchtgas + CO_2	1370	3,2—3,3	3,3	
Leuchtgas	1386	3,6	3,4	
Leuchtgas	1500—1510	3,6—4,2	3,9	
Leuchtgas	1525	4	3,97	
Benzol	(ca. 2000)	5	5,24	Gleichgewicht bleibt im Abkühlungsgebiet zwischen 3,5 und 4,0 hängen.

Der technische Wassergasprozefs theoretisch betrachtet.

Es ist beim Wassergasgleichgewicht nicht so einfach wie beim Stickoxydgleichgewicht, die theoretischen Folgerungen auf die Technik zu übertragen, weil der Prozefs viel verwickelter ist.

Die Technik der Wassergasbereitung besteht darin, dafs man einen Schacht mit glühender Kohle abwechselnd mit Luft und mit Wasserdampf durchbläst. Das Luftblasen erzeugt, je nach der Betriebsweise, vorwiegend Kohlenoxyd (Verfahren nach Humphreys und Glasgow) oder vorwiegend Kohlensäure (Ver-

fahren nach Dellwik-Fleischer). In jedem Falle wird dabei die Kohle intensiv weifsglühend. Das Wasserdampfblasen ergibt Wassergas, dessen wärmeverbrauchende Bildung die Kohle abkühlt. Man wechselt deshalb die Gasströme in ziemlich kurzen Intervallen. Das Blasen des Wasserdampfes wird jedesmal so lange ausgeführt, bis Proben des Wassergases beim Brennen das charakteristische Aussehen von Flammen ergeben, die mit sehr wasserdampfreichem Gas gespeist werden.

Die übliche Auffassung.

Nach üblicher Vorstellung greifen hier zwei Prozesse ineinander

$$\text{a)}\quad C + H_2O = CO + H_2, \qquad K_, = \frac{c_{CO}\, c_{H_2}}{c_{H_2O}}$$

$$\text{b)}\quad C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2, \qquad K_{,,} = \frac{c_{CO_2} \cdot c^2_{H_2}}{c^2_{H_2O}}$$

$$\frac{K_,}{K_{,,}} = K = \frac{c_{H_2O} \cdot c_{CO}}{c_{CO_2} \cdot c_{H_2}}.$$

Wenn beide bis zum Gleichgewichte verlaufen, so erhält man, je nach der Temperatur, ein sehr gutes oder ein sehr schlechtes Wassergas für Leucht- und Heizzwecke. Das Wassergas ist schlecht, wenn es viel Kohlensäure enthält, also wenn die Reaktion b) einen erheblichen Umfang besitzt. Es kommt also hier nicht, wie im Falle der Stickoxydbildung, einfach darauf an, dem Gleichgewichte möglichst nahe zu kommen und es festzuhalten, sondern die Erreichung und Fixierung des Gleichgewichtes ist nur in einem Temperaturgebiet praktisch erwünscht, in welchem die Reaktion b) ganz zurücktritt. Nun kann man erwägen, dafs a) und b) noch durch

$$\text{c)}\quad C + CO_2 \rightleftarrows 2CO \qquad K_{,,} = \frac{c^2_{CO}}{c_{CO_2}}$$

verknüpft sind.

Boudouards Versuche.

Die Untersuchung dieser dritten Beziehung durch Boudouard[1]) hat ergeben, dafs neben Kohle im Gleichgewicht beständig sind bei

^0C	650	800	925
$\%\, CO_2$	61	7	4
$\%\, CO$	39	93	96
$\frac{CO}{CO_2}$	0,64	13	24

[1]) Compt. Rend. 130 (1900) 132; Bull. Soc. Chim. 21 (1899) 712. Man vgl. dazu Schenck und Zimmermann, Berichte d. D. Chem. Ges. 36 (1903) 1231 u. 3663 sowie Ztschr. f. Elektrochemie 9 (1903) 691

Diese Zahlen gelten für einen Gesamtdruck von Kohlenoxyd plus Kohlensäure, der 1 Atm. gleich ist. Bei der Wassergasbereitung bewirkt die Verdünnung der Gase durch den Wasserstoff, dafs der Partialdruck von $CO + CO_2$ etwa auf 0,4 Atm. hinabgeht. Damit wird das Verhältnis $\frac{CO}{CO_2}$, welches für die Bedürfnisse der Praxis den Wert 10 nicht wesentlich unterschreiten soll, etwas gröfser als bei Abwesenheit verdünnender Gase, denn mit abnehmendem Drucke steigt der prozentische Anteil des Kohlenoxydes gegenüber dem der Kohlensäure beim Gleichgewichte mit Kohle. Man darf deshalb diejenige Temperatur, oberhalb deren ein in sich und mit Kohle im Gleichgewicht stehendes Wassergas praktisch brauchbar, annähernd zu 750° C ansetzen. Aber dieses mit Kohle und zugleich in sich im Gleichgewicht befindliche Gas stellt sich praktisch nicht her. Ein Blick auf die von Luggin berechneten Werte von Harries (S. 121) läfst erkennen, dafs wohl die vier Gase untereinander (CO_2, H_2, CO, H_2O) bei Temperaturen von 760° bis in die Nähe von 1000° im Gleichgewichte stehen, dafs aber das Gleichgewicht mit der Kohle nicht erreicht wird. Denn das Verhältnis $\frac{CO}{CO_2}$ ist stets viel kleiner, als es beim Gleichgewicht mit der Kohle sein dürfte.

---

mit den dort wiedergegebenen Bemerkungen von Bodenstein. Wichtig ist ferner im Hinblick auf S. 238 dieser Vorlesung, dafs Boudouard für 500° C noch 5 % CO_2 neben 95 % CO bei 1 Atm. Druck im Gleichgewichte findet. Die S. 238 dargelegte Anschauung hat Dixon (Journ. Chem. Soc. 75 [1899] 630) angegriffen und zu ihren Gunsten sprechende Versuche von Lang (Ztschr. f. physik. Chemie 2 [1888] 168) zu widerlegen versucht. Dixon leitet Kohlensäure mit 8 % Sauerstoff über Kohle bei 500° C. Primäre Bildung von Kohlenoxyd bei der Verbrennung würde bedingen, dafs mindestens ebensoviel Kohlenoxyd im Endgase aufträte, als dem Gleichgewichte entspricht. Dixon findet aber weniger als 1 % CO. Der Versuch beweist also nicht gegen sondern für primäre Kohlensäurebildung. Brereton Bakers (Phil. Trans. 179 [1889] 571) Beobachtung, nach welcher Kohle mit dem schärfst getrockneten Sauerstoff erhebliche Anteile an Kohlenoxyd unter Verhältnissen bildet, unter denen Kohlensäure auf Kohle (ebenfalls bei voller Trockenheit) nicht wirkt, werden besser nicht hereingezogen. Die äufserste Trockenheit verwandelt die Geschwindigkeitsverhältnisse vollkommen und schafft passive Widerstände, welche die Beobachtungen unvergleichbar machen.

Nun erinnern wir uns, dafs wir eben gesehen haben, wie im Abkühlungsgebiet des Flammeninnenkegels das Wassergasgleichgewicht bei hoher Weifsglut festfriert. Hier finden wir umgekehrt, dafs es bis zu mäfsiger Rotglut (750°) hinab sich einstellt. Dort befinden sich die Gase im freien Gasraum, hier in Gegenwart der Kohle. Wohl sind auch die Zeiten im ersten Fall kürzer, die der Reaktion vergönnt sind, aber der Unterschied reicht bei weitem nicht aus, das verschiedene Verhalten zu erklären. Wir müssen also schliefsen, dafs die glühende Kohle die Einstellung des Wassergasgleichgewichtes beschleunigt, ohne selbst sich mit dem Gasgemenge ins Gleichgewicht zu setzen. Die Kohle wirkt also auf das Wassergasgleichgewicht wie Platin. Welche Zwischenreaktion dies interessante Verhalten veranlafst, wäre wertvoll zu erfahren. Man wird dabei insbesondere im Auge behalten müssen, dafs die Kohle kein reiner Kohlenstoff ist, und dafs eine Zwischenreaktion sich schliefslich auch an die Aschenbestandteile der Kohle knüpfen kann. Die Eig der Ko wirku

Blicken wir nun auf die Harriesschen Zahlen, so sehen wir, dafs etwa bei 1000° Kohlensäure und Wasserdampf auf die Beträge hinabsinken, welche für die Praxis klein genug sind. Bei gröfserer Wasserdampfgeschwindigkeit und unter den unregelmäfsigeren Temperaturverhältnissen eines praktischen Wassergasofens wird die Grenze noch höher anzusetzen sein. Es ist deutlich, dafs es von irgend einer Temperatur aufwärts einen Zustand geben mufs, bei dem auch im praktischen Wassergasofen das Wassergas zugleich in sich und mit der Kohle im Gleichgewicht steht. Bei den praktisch allein anwendbaren Gesamtdrucken von 1 Atm. müfste bei dieser nach unserer Überlegung über 1000° gelegenen Temperatur die Kohlensäure im Wassergas zu Spuren hinabsinken, die man bei der volumetrischen Gasanalyse nicht mehr findet. Die Erfahrung lehrt aber, dafs das technische Wassergas stets mehrere Prozente Kohlensäure enthält. Man kann berücksichtigen, dafs die Temperatur im Wassergasofen sich während des Dampfblasens ändert, und dafs die im Gesamtendgas auftretende Kohlensäure wesentlich gegen Ende der Wasserdampfblaseperiode also bei niedrigerer Temperatur entstehen mag. Aber man kommt damit vorerst nicht zu genaueren quantitativen Beziehungen. Zusammenfassend ergibt sich für technischen Wassergasprozefs: Das Gleichgewicht der Gase CO_2, CO, H_2, H_2O wird ziemlich leicht erreicht. Es hat aber nur Wert für die Praxis, wenn es Überblick technisch hältnis

mit niederen Kohlensäuregehalten und hohen Kohlenoxydgehalten zusammentrifft. Diese Möglichkeit ist durch die Lage des Gleichgewichts zwischen Kohle, Kohlensäure und Kohlenoxyd schon unter 800° C theoretisch gegeben. Praktisch bringt die Reaktionsträgheit der Kohle mit sich, dafs man befriedigende Werte für das Verhältnis $\frac{CO}{CO_2}$ und damit eine günstige Wassergaszusammensetzung erst über 1000° erhält. Die Minimalgehalte an Kohlensäure, welche die Theorie im Falle des Gleichgewichtes zwischen Kohle und Wassergas oberhalb 1000° voraussieht, werden von den technischen Wassergasen stets einigermafsen überschritten.

Das vorwiegende technische Interesse am Wassergasprozefs verknüpft sich mit der Frage des Wärmenutzeffektes. Was man anstrebt, ist die Erzeugung einer Gasmasse, deren Heizwert einen möglichst grofsen Bruchteil vom Heizwert der verbrauchten Kohle ausmacht. Dabei spielt der Prozefs des Warmblasens der Kohle mit Luft die gröfste Rolle. Insbesondere ist wesentlich, ob man auf Kohlenoxyd bläst und dieses weiter verwendet oder auf Kohlensäure bläst und diese in die Atmosphäre entläfst. Die bezüglichen Rechnungen ordnen sich unter einfache thermochemische Gesichtspunkte unter, und sind in der technischen Literatur in einem Umfange behandelt, der ein Eingehen darauf für uns entbehrlich macht.

SWAIN CHEMISTRY LIBRARY

Verlag von R. Oldenbourg, München und Berlin.

Die Ziele der Leuchttechnik. Von Prof. Dr. **Otto Lummer**, Dozent a. d. Univ. zu Berlin. Mitgl. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt. 112 S. m. 24 Fig. gr. 8°. Pr. M. **2.50**. Diese überaus interessante Broschüre ist die erweiterte Wiedergabe eines populärwissenschaftlichen Experimentalvortrages, welchen der Verfasser im Elektrotechnischen Verein in Berlin gehalten hat. Textlich ist eine Dreiteilung: 1. Lichtmessung, 2. das Wesen der verschiedenen Lichtquellen und 3. die physikalischen Grundlagen der Leuchttechnik eingehalten. Der hauptsächliche Inhalt bezieht sich auf rein wissenschaftliche Forschungen im Gebiete der Strahlungserscheinungen, bei welchen die wertvollen Arbeiten des Verfassers wesentlich zur Förderung unserer Erkenntnis beigetragen haben. Dieser weiß aber aus den verschiedenen abgeleiteten Gesetzen zahlreiche interessante Folgerungen zu ziehen, welche für die Praxis in der Beleuchtungs- und Heiztechnik von großer Bedeutung sind und dem Leser mannigfache Anregungen geben.

Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. Kurzgefaßtes Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung mit besonderer Berücksichtigung der Chemie. Von **W. Nernst**, o. ö. Professor d. physik. Chemie a. d. Univers. Göttingen, und **A. Schönflieſs**, o. ö. Professor der Mathematik a. d. Univers. Königsberg. Mit 68 im Text befindlichen Figuren. Dritte Auflage. Preis brosch. M. **10.**—, geb. M. **11.50**. „Wohl selten habe ich das Erscheinen eines Buches mit so großer Freude begrüßt, wie das des vorliegenden. In knapper und übersichtlicher Form werden in demselben die für naturwissenschaftliche Rechnungen wichtigsten Kapitel der Infinitesimalrechnung zusammengestellt und, indem gleichzeitig Anwendungen der abgeleiteten mathematischen Lehrsätze auf naturwissenschaftliche Probleme gegeben sind, das Verständnis sowohl der mathematischen Deduktionen, wie der rechnerischen Behandlung solcher Probleme ungemein erleichtert. Alle diejenigen, welche nicht speziell mathematisch ausgebildet sind, aber doch die neueren Errungenschaften, welche die mathematische Behandlungsweise der Chemie gezeitigt hat, nicht entbehren wollen, haben gewiß längst das dringende Bedürfnis empfunden, ein Buch zu besitzen, in welchem sie das Wichtigste erfahren, ohne den Ballast solcher mathematischen Ableitungen mitnehmen zu müssen, deren Wert — wenn er auch nicht immer bloſs in dem Selbstzweck für weitere mathematische Deduktionen liegt — doch zunächst dem Neuling nicht übersehbar ist. Das vorliegende Buch leitet uns aber in prägnanter Weise durch die Elemente der analytischen Geometrie, in die Denkweise und Methodik der Differential- und Integralrechnung hinüber. Niemals verlieren wir dieses unser Ziel aus den Augen: daſs es sich um die Eröffnung des tieferen Verständnisses naturwissenschaftlicher Probleme handelt.“

Zeitschrift für anorganische Chemie.

Stanford University Libraries
3 6105 004 132 739

CHEMICAL ENGINEERING LIBRARY

QD
501
H149

filmed 10/93

Verlag von R. Oldenbourg, München und Berlin.

Lehrbuch der Technischen Physik von Professor Dr. **H. Lorenz,** Ingenieur. Dieses, nach seiner Vollendung etwa 4—5 Bände umfassende Lehrbuch der Physik, weicht von den bis jetzt bestehenden Darstellungen und der Behandlung, die der Stoff bisher an Universitäten und technischen Hochschulen gefunden hat, wesentlich ab, insofern es die **technischen Bedürfnisse** der Ingenieure und praktischen Physiker in erster Linie berücksichtigt. Das Werk wird daher neben der Behandlung rein wissenschaftlicher Probleme eine Darstellung der Physik in unmittelbarem Zusammenhang mit ihren wichtigsten technischen Anwendungen geben. Jeder Band ist einzeln käuflich.

Bisher erschien:

Technische Mechanik starrer Systeme. Von **Hans Lorenz.** 42 Bogen 8°. Mit 254 Abbildungen. Preis brosch. M. **15.**—, eleg
der Technischen Phy

Technische Wärm
Lorenz, Ingenie
den Text einge
M. **13.**—, elegar
Technischen Ph

Über Messung v
Druck bewegter
IV und 65 Seiten
Preis M. **2.50**. Da
sich über den geg
statischer Meßme
wird namentlich
Ingenieur bei de
Nutzen sein.

Das Vorkommen
ralreiche. Von Dr
4°. Preis M. **12.**—

Grundrifs der T
theoretischer Gru
an der Technisch
neue Auflage in

QD501 H149 Haber Th
Swain
Chem. Lib. NAME
Prof. Mad
R+R
10/10/67
Return this book on or before date due.